



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

CHEM.
RARY



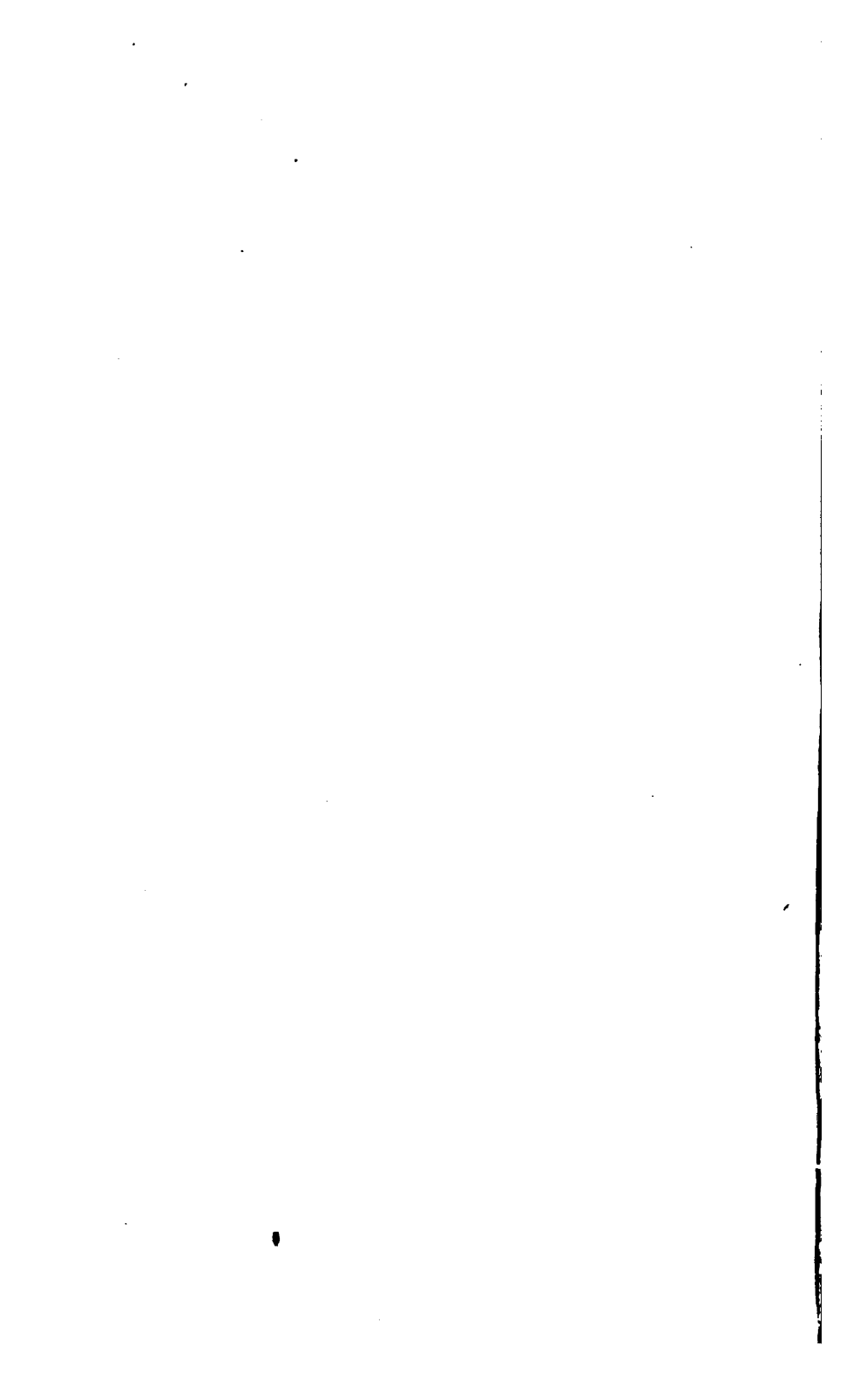
THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

- 5

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rottmeyerstr. 22



Jahres - Bericht
über
die Fortschritte
der
physischen Wissenschaften;

von
Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,
den 31. März 1836.

Im Deutschen herausgegeben

von
F. Wöhler.

Sechszehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1837.

Chemistry Lib.

QDI
J4
v. 16

~~OTTENHOFEN~~
~~GEOPHYSIK~~
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

	Seite
<i>Licht.</i>	
Ampère's Ideen über Schall, Licht und Wärme	1
Prismatisches Farbenbild von electrischen Funken	7
Versuche über die Dispersion der Farben	8
Gesetz für das Cosinus-Quadrat der Intensität des polarisirten Lichts, geleitet durch Krystalle von doppelter Brechung	9
Circular-Polarisation	9
Optische Verhältnisse in Krystallen	10
Photometrie	11
Verschiedenheiten in der Lage der chemischen Strahlen im prismatischen Farbenbilde, nach der verschiedenen Substanz, woraus das Prisma besteht	12
Licht bei Krystallisationen	13
<i>Wärme.</i>	
Mathematische Theorie derselben	14
Strahlende Wärme, Versuche von Melloni	15
Versuche von Forbes	21
Fernere Versuche von Melloni	22
Eigenschaft der Wärme, zwischen erhitzten Körpern Repulsion zu bewirken	23
Specifische Wärme der Gase	24
Thermometer für niedrige Temperaturen	25
<i>Electricität.</i>	
Schnelligkeit derselben	25
Leitung der Electricität	28
Faraday's 8te, 9te und 10te Fortsetzung der electrischen Versuche	29
Versuche von Matteucci	37
Versuche über die Existenz der Contacts-Electricität	38
Neuer electro-chemischer Apparat von Becquerel	38
Vertheilungszustand der Electricität	41
Apparate, um in sehr kleinen Zwischenräumen die hydroelectrische Kette zu öffnen und zu schließen	41
Electriche Tension von Braunstein im Wasser	42
<i>Magneto-electrische Verhältnisse.</i>	
Apparate	43
Gesetze für den Einfluß der magnetischen Polarität auf eine Spirale, welche genähert oder entfernt wird	45
Electromagnete zu practischen Zwecken	47
Theorie der magnetischen Polarität	47
Geschmolzenes Eisen ist nicht polarisch	48

Berzelius Jahres-Bericht XVI.

M643270

IV

	Seite
	48
	48
<i>Erddpagnetismus.</i>	50
<i>Allgemeine physikalische Verhältnisse.</i>	51
	53
	54
	54
	55
	56
	57
	58
	63
	64
	65
<i>Metalloide und ihre binären Verbindungen.</i>	66
	68
	68
	70
	72
	72
	74
	74
	76
	78
	80
	81
	83
	83
	84
	85
	87
	88
	89
	89
	90
	90
<i>Metalle.</i>	92
	93
	93
	94
	95
<i>Alkalibildende Metalle.</i>	97
	98
<i>Electronegative Metalle.</i>	99
	101
	101

	Seite
Schwefelarsenik	102
<i>Selen.</i> Abscheidung desselben aus Schwefelkies und Trennung von Tellur	102
<i>Wolfram.</i> Blaues Oxyd und rothes Chlorid	103
Titan in hessischer Tiegelmasse	105
<i>Electropositive Metalle.</i> Iridium und Osmium	105
Platin, auf nassem Wege reducirt	106
Trennung des Platins von Iridium	107
Platinoxyd-Natron	107
Platinoxyd-Kalkerde	108
<i>Kupfer.</i> Chemische Prüfung seiner Anwendbarkeit zum Schiffbeschlag	109
<i>Blei.</i> Superoxyd desselben	110
Bereitung des Zinnesquioxids	110
Goldpurpur	111
Isomerische Modificationen des Zinnoxids	111
<i>Kobalt.</i> Oxyde desselben	112
Oxyduloxys	114
Höheres Kobaltoxyd	115
Kobaltsäure existirt wahrscheinlich nicht	118
Nickeloxyd	119
<i>Mangan.</i> Hydrat seines Superoxyds	119
<i>Eisen.</i> Legirung desselben mit Kupfer	119
Eisenoxydoxydul	120
<i>Salze im Allgemeinen.</i> Relative Verwandtschaft verschiedener Basen zur Salzsäure und Salpetersäure	121
Krystallwasser in schwefelsauren Salzen	122
Siedepunkte verschiedener Salzlösungen	123
Bildung großer Krystalle	125
Eigne Klasse von Ammoniakverbindungen	126
Kaliumeisencyanid mit metallischem Eisen	129
Salze, gebildet von der aus schwefliger Säure und Stickoxyd zusammengesetzten Säure	129
Silicate	131
Kohlensaures Kali und Natron	132
Uebermangansaures Kali	133
Neutrales kohlensaures Ammoniak	133
Krystallisation des Kochsalzes	134
Kohlensaure Kalkerde mit Wasser	135
Salze der Yttererde	136
Thonerdesalze	140
Oxalsaures Manganoxydul	140
Doppelsalze von Zinkoxyd mit Ammoniak	141
Jodzink mit Salpeter	142
Neues Cyaneisenkalium	143
Schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd mit Stickoxydgas	143
Oxalsaures Eisenoxydul und oxalsaures Kupferoxyd	144
Borsaures Kobaltoxydul als blaue Farbe	144
Kobaltsalze	144
Oxalsaures Nickeloxydul und sein Verhalten zum Ammoniak	148

VI

	Seite
Doppelte Doppelsalze von Talkerde und den Oxyden des Zinks, Nickels, Eisens und Kupfers	149
Chemische Verbindung des Chlorbleis mit Schwefelblei	150
Basisches salpetersaures Bleioxyd	150
Hydrocarbonat von Bleioxyd	151
Wohlfeilere Bereitungsmethode des Zinnchlorids	152
Chlorsilber	153
Jodpalladium	153
Jodiridium	154
Cyantitan	154
Pulvis Algarothi	155
<i>Chemische Analysen.</i> Neue Art die Silicate zu analysiren	156
Verschiedene Scheidungsmethoden von Persoz	157
Kobalt und Mangan zu scheiden	159
Silberprohirung auf nassem Wege	159
Scheidung des Palladiums von Kupfer	160
Einfache Analyse der Platinerze	160
Scheidung des Eisenoxys von Phosphorsäure	162
Leichtes Reductionsmittel für metallische Gifte	162
Kohlenoxydgas als Reductionsmittel bei chemischen Versuchen	162
Chlorometrie	163

Mineralogie.

	Neue Berechnung der Zusammensetzungsformeln der Silicate	165
<i>Neue Mineralien.</i>	Kupferantimonglanz	166
	Neue Verbindung des Schwefelantimons mit Schwefelblei	167
	Nickelwismuthglanz	168
	Dréclith	168
	Wichtyn	169
<i>Bekannte Mineralien.</i>	Diamanten in Nordafrika	170
	Platinsand in Ava	170
	Gediegen Iridium	171
	Kupferblüthe	171
	Hydromagnesit	171
	Serpentinkrystalle	172
	Thonarten	172
	Opale	173
	Bleigummi	173
	Feldspath. Zwillingsskrystalle desselben	174
	Künstlicher Feldspath	174
	Zersetzung des Feldspaths durch Wasser bei hoher Temperatur und hohem Druck	174
	Natronspodumen	174
	Asbest	175
	Chloritspath	176
	Phenakit	177
	Cymophan	177
	Epidot - Gabbro	177

	Seite
Zeichenschiefer	177
Baryto-Calcit	178
Wolframsaures Bleioxyd	178
Kobaltvitriol	179
Sumpterze	179
Triphillin und Triplit	179
Uebergangs-Thonschiefer	180
Jade, Euphotid	182
Meteorsteine. Pallas'sche Eisenmasse	183
Ursprung derselben	184
Mineralien	184
organischen	185
Ursprungs.	185
Anthracit	185
Steinkohle	186
Petroleum	186
Analyse des Wassers vom mittelländischen Meere	186
Jod und Kali in dem Carlsbader Wasser	186
Wasser des Caspischen Meeres	186
Pflanzenchemie.	
Pflanzenphysiologie.	189
Wirkung der Schwämme auf die Luft	189
Kieselerdegehalt in Pflanzen	189
Stärkegehalt der Holzfaser	191
Pflanzen-säuren.	192
Specifisches Gewicht der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalte.	192
Brenzweinsäure	193
Isomerische Modification der Schleimsäure	194
Brenzschleimsäure	195
Catechusäure	196
Japonsäure	198
Rubinsäure	198
Acide hyponitro-méconique	200
Saponinsäure	201
Pflanzenbasen.	202
Darstellungsmethode	202
Reagens auf Morphin	204
Codéin	205
Narcotin, nicht im Opium des in Frankreich gewachsenen Mohns	205
Paramorphin, Thebain	205
Reactionen, durch welche sich die im Opium befindlichen krystallisirten Substanzen unterscheiden	207
Reagens auf Veratrin	208
Pitoyin, neue Pflanzenbase	208
Indifferente Pflanzenstoffe.	209
Stärke	209
Stärkezucker	212
Verbindung desselben mit Chlornatrium	212
Einfluß der Säuren und Alkalien auf Zucker	214
Fette Oele. Verhalten desselben zum Schwefel	220
Fettes Oel aus dem Samen von Pinus Picea	222
Lorbeeröl	223
Palmwachs	223
Wachs aus Benincasa cerifera	223

VIII

	Seite
<i>Flüchtige Oele. Analysen</i>	224
Stearopten der Veilchenwurzel	224
Stearopten der Alantwurzel	224
Reinigung des Terpentinöls	224
Krystallisirte Substanz aus Bergamottöl	225
Stearopten aus Trifolium melilotas	227
Coumarin	228
Betulin	229
Stearopten aus Convallaria majalis	229
Flüchtiges Oel und Stearopten aus Narcissus Tacetta	229
Braunes Oel aus Jonquillen	231
Stearopten aus Primula	231
Electronegatives flüchtiges Oel in Spiraea Ulmaria	232
Bittermandelwasser	242
Benzimid	245
Vermeintliche Isolirung des Benzoyls	248
Oel aus der Rinde von Prunus Padus	251
Senföl	251
Fermentöl	254
<i>Harze.</i> Copsivabalsam	255
Harz von Tannen und Fichten	255
Harz aus Arbor à brea	256
Gummi lacca	257
Krystallisirte Substanz aus Guajac	258
Caoutchouc	258
<i>Farbstoffe.</i> Farbe der Blumen	259
Farbstoffe der Krappwurzel	262
Krapppurpur	263
Krapproth	265
Krapporange	266
Krappgelb	267
Alizarin	268
Orcin	269
Smilacin	270
Smilacin in China nova	270
Narceïn. Couërbe's Versuche	272
Meconin	272
Producte der Behandlung des Meconins mit Chlor	272
Narceïn. Pelletier's Versuche	275
Pseudomorphin	276
Salicin	278
Phloridzin	279
Primulin	281
Quassiin	282
Cornin	283
Schillerstoff (Aesculin)	283
Moosbitter aus Cetraria islandica	287
Berberin	288
Bittere Substanz der Rhabarberwurzel	292
Viscin	293
<i>Gäkrungs-</i> Prüfung des Biers	294

	Seite
<i>Producte.</i> Verhalten des Alkohols bei Entladung der electrischen	
Stüle	295
Alkohol mit Kalium	296
Weinschwefelsäuren	298
Weinchlorwasserstoffsäure	301
Weinarseniksäure	302
Xanthogensäure	302
Bromal	306
Korksäureäther	308
Aldehyd	308
Aldehydsäure	315
Öel des ölbildenden Gases. Chloräther	317
Bromäther	318
Jodäther	319
Essigchlorür, Essigbromür und Essigjodür	321
<i>Producte der trocknen Destillation.</i> Holzäther	324
Holzätherfluorür	324
Holzätherschwefelsaure Salze	325
Holzäthermercaptan	326
Benzin	327
Chlorbenzin	327
Chlorbenzid	328
Brombenzin und Brombenzid	329
Korksäure, destillirt mit Kalkerde	331
Bernsteinsäure, destillirt mit Kalkerde	331
Stärke, Zucker und Gummi destillirt mit Kalkerde	332
Metaceton	333
Destillation von Harz mit und ohne Kalkerde	334
Resinein	334
Resinon	335
Resineon	335
Camphor, mit Kalkerde destillirt	336
Camphron	336
Kreosot	337
Destillation des Caoutchoucs	337
Öel aus Braunkohlentheer	348
Naphthalin und seine Verbindungen mit Salzbildern	348
Hydrochlorate de Chloronaphthalase (d. i. flüssiges Chlor-naphthalin)	349
Chloronaphthalase	351
Hydrochlorate de Chloronaphthalase (d. i. festes Chlor-naphthalin)	352
Chloronaphthalase	352
Parachloronaphthalase	353
Perchloronaphthalase	354
Chloronaphthalose	355
Bromnaphthalase	356
Bromnaphthalase	357
Nitronaphthalase	361
Nitronaphthalase	364
Paranaphthalase	365

<i>Produkte der</i>	Petroleum	Seite
<i>Zerstörung</i>	Brot in einem Torfmoore	366
<i>organischer</i>	Baregin	368
<i>Substanzen</i>	Pflanzenanalysen	370
<i>unter der</i>		370
<i>Erde.</i>		

Thierchemie.

Gehirn	371
Blut. Mehrere Farbstoffe desselben	372
Subrubrin	376
Weisses Blut	376
Blut aus der Vena portae	377
Thierische Wärme	378
Magensaft von Hunden	378
Speichel	382
Secretion der Nase beim Schnupfen	383
Nasencrimente	384
Lungenstein	384
Grauer Staar eines Bären	384
Creatin	384
Harn, diabetischer	386
Harnbenzoesäure in diabetischem Harn	386
Harnsteine von Menschen aus kohlensaurer Talkerde	386
Gallensteine	387
Gallensteine bei Insecten	387
Frauenmilch	388
Castoreum	388
Sperma Ceti	389
Cantharidin	390
Analyse der Blaps obtusa	391
Analyse der Taenia cucurbitina	391
Brom und Kupfer in Spongia usta	391
Aufbewahrung von Thierstoffen	392

Geologie.

Asar und Gerölle	393
Grünstein und Grünstein-Porphyr	397
Einwirkung der Gebirgsarten auf einander, in ihren Be-	
rührungsfächen	401
Kohlensaure Talkerde in vulkanischen Gebirgsarten	402
Erdbeben. Ursache derselben	403
Erdstöße in Norwegen und Schweden	403
Temperatur im Innern der Erde	404
Temperatur-Verschiedenheit der Erde auf beiden Seiten	
des Aequators	407
Vermuthung über die Bildung der Steinkohlen. Erdpech-	
See auf Trinidad	407
Fossiles Holz von ungewöhnlicher Zusammensetzung	408
Analyse von fossilen Knochen und Schuppen	408
Niveau des Caspischen Meeres	409

Physik und inorganische Chemie.

Ampère's
Ideen über
Schall, Licht
und Wärme.

Seitdem es sich herausgestellt hat, daß die Undulations-Theorie die Erscheinungen des Lichts und alle seine verwickelten Verhältnisse vollständiger erklärt, als die Emanations-Theorie, und seitdem es factisch beweisbar geworden ist, daß der Schall in einer Undulation besteht, ist es für die speculative Physik eine interessante Aufgabe geworden, die Verschiedenheit der Undulationen, welche von unserem Ohr als Schall, unserem Auge als Licht, und unserem Gefühl als Wärme aufgefaßt werden, zu ergründen. Wäre es unserem Forschungsvermögen auch nicht gegeben, darüber jemals zur Gewissheit zu kommen, so werden Versuche darüber, besonders wenn sie von Männern mit mehr als gewöhnlichem Scharfsinn unternommen werden, doch immer von großem Interesse sein. Ein solcher Versuch ist von Ampère *) gemacht worden. Dieser Versuch enthält eine so klare und nüchterne Corporational-Ansicht, daß ich ihn mit seinen eigenen Worten anführen zu müssen glaube. »Der Grundsatz,« sagt er, »von dem ich ausgehe, besteht in der Unterscheidung, welche ich bereits vor längerer Zeit zwischen Partikeln, Moleculen und Atomen

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 432.

men nachzuweisen gesucht habe. Partikel nenne ich einen unendlich kleinen Theil von einem Körper, der mit dem ganzen gleichartig ist, so daß die Partikeln von einem festen Körper fest, von einer Flüssigkeit flüssig, und von einem Gas gasförmig sind. Die Partikeln bestehen aus Moleculen, welche in einer bestimmten Entfernung von einander gehalten werden, die abhängig ist: 1) von dem, was auf diesem Abstände von der attractiven und repulsiven Kraft eines jeden Atoms übrig bleibt; 2) von der Repulsion, welche durch die Vibration des zwischen sie gelagerten Aethers entsteht; 3) von der Attraction, die im geraden Verhältniß zur Masse, und im umgekehrten der Quadrate der Abstände steht. Moleculen nenne ich eine Gruppe von Atomen, welche unter sich entfernt gehalten werden durch die attractiven und repulsiven Kräfte eines jeden einzelnen Atoms, von denen ich annehme, daß sie in dem Grade die anderen überwiegen, daß diese im Vergleich mit jenen als beinahe unwirklich zu betrachten sind. Was ich Atome nenne, sind die materiellen Punkte, von welchen diese attractiven und repulsiven Kräfte ausgehen.

Aus dieser Definition von Moleculen und Atomen folgt, daß das Molecul starr ist, der Körper, welchem es angehört, mag übrigens fest, flüssig oder gasförmig sein; und daß die Moleculen eine polyëdrische Gestalt haben, in welcher ihre Atome, oder doch gewisse ihrer Atome, die Ecken einnehmen. Und diese sind die polyëdrischen Formen, welche von den Krystallographen primitive Formen genannt werden.

Ich nehme an, daß, wenn Körper aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen, und umgekehrt, übergehen, die Moleculen nur sich einander

nähern oder von einander entfernen, indem sie aus einem Zustande von Gleichgewicht zwischen den Kräften, welche den wechselseitigen Abstand derselben bestimmen, in einen anderen übergehen; aber ich glaube, daß, bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand, zwei oder mehrere von diesen Molecülen sich zusammenlegen, um mehr zusammengesetzte Molecüle zu bilden.

Die mechanischen Kräfte können nur die Partikel von einander trennen. Die Kraft, welche durch die Vibrationen der Atome entsteht, kann in einem festen Körper die mehr zusammengesetzten Molecüle in einfachere Molecüle trennen, d. h. in solche, welche in einer Flüssigkeit oder in einem Gas existiren. Diese letzteren Molecüle können nur durch chemische Kräfte weiter zersetzt werden. So wird z. B. beim Abbrennen eines Gemisches von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas, woraus 2 Volumen Wassergas entstehen, jedes Molecül von Sauerstoff in zwei getheilt, und die Atome in diesen zwei halben Molecülen vereinigen sich für jede Hälfte mit einem Molecül Wasserstoff, um ein Molecül Wasser zu bilden.

Diese Theilung der Molecüle, durch chemische Kräfte folgt aus dem Satze, dessen Principien ich an einer anderen Stelle entwickelt habe, daß in gleichen Volumen eines jeden Gases eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten ist, wenn sie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen werden.

In Betreff der Atome glaube ich, daß die einzige Eigenschaft, die ihnen mit einiger Sicherheit beilegt werden kann, ihre vollkommene Untheilbarkeit ist; wenn auch der Raum in's Unendliche theilbar ist, so dürfte es doch schwerlich die Materie sein, und wenn man sich die Theilung bis auf die

Atome denkt, so bezieht sich alle fernere Theilung nur auf den Raum, welcher sich zwischen ihnen befindet.

»Unter Voraussetzung eines solchen Verhältnisses mache ich einen Unterschied zwischen den Vibrationen der Molecüle und denen der Atome. Bei den ersteren vibriren die Molecüle in Masse, während dessen sie sich wechselweise nähern oder von einander entfernen; so daß, es mögen die Molecüle auf diese Weise vibriren oder ruhen, die Atome in einem jeden Molecül vibriren können, und sie vibriren in der That immer, während sie sich nähern und von einander entfernen, ohne dennoch aufzuhören Bestandtheile desselben Molecüls zu sein. Diese letzteren Vibrationen nenne ich die Vibrationen der Atome.«

»Die Vibrationen der Molecüle und deren Fortbewegung durch umgebende Media sind es nun, welche, meiner Ansicht nach, den Schall ausmachen, und die durch den Aether fortbewegten Vibrationen der Atome sind es, welche sich als Licht und Wärme darstellen.«

»Da Vibration nicht anders statt haben kann, als bei einem beständigen Gleichgewichtszustande zwischen zwei Kräften in entgegengesetzter Richtung, so setzen die Vibrationen der Atome notwendig das Dasein einer repulsiven und einer attractiven Kraft voraus, welche mit einander ins Gleichgewicht kommen, und zwischen zwei Atomen in der Art thätig sind, daß ein beständiges Gleichgewicht zwischen diesen beiden Kräften möglich ist; was aber wieder voraussetzt, daß die Repulsivkraft mit den Aenderungen im Abstände zu- und abnimmt, und zwar in einem schnelleren Verhältnisse, als die Attractivkraft. Uebrigens kann man diese beiden entgegengesetzten

Kräfte auf eine einzige reduciren, deren mathematische Bezeichnung zwei Ausdrücke von entgegengesetzten Zeichen enthält, wovon das eine der attractiven, und das andere der repulsiven Kraft entspricht. Außerdem ist es klar, daß es von dem Augenblick an, wo man die Erscheinungen der Wärme aus Vibrationen erklärt, widersprechend sein würde, der Wärme die Repulsivkraft der Atome beizulegen, welche zu deren Vibration erforderlich ist.

Ampère geht dann über zu einer Vergleichung der Zurückprallung, des Schalles zwischen ungleich tönenden Körpern und der strahlenden Wärme, in welcher Beziehung ich mich begnüge, auf die Abhandlung zu verweisen. Wie die gebundene Wärme nach dieser theoretischen Ansicht zu erklären sei, hat Ampère unberührt gelassen.

Auf eine analoge Weise hat Talbot *) das bekannte Phänomen zu erklären versucht, daß die Flamme des aus dem Knallgasgebläse ausströmenden Gemenges von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bei nahe nicht leuchtet, daß sie aber hineingehaltene Körper, besonders unschmelzbare, wie z. B. ein Stück Kalkerde, in die intensivste Gluth versetzt, welche den ganzen Raum erleuchtet und vom Auge kaum ertragen wird. Diesen Versuch kann man auf eine einfache Weise anstellen. Man taucht Papier in ein lösliches Kalksalz, schneidet dann davon einen feinen Streifen ab, und verbrennt diesen in der Flamme einer Spirituslampe, bis nur noch eine zarte Kalkrinde übrig geblieben ist; dann zieht man den Docht in der Lampe so weit hinein, daß nur noch eine kleine Flamme von kaum der Größe einer Erbse übrig bleibt, die an einem dunklen Ort, wohl gese-

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 113.

hen werden kann, die aber nicht die Gegenstände erleuchtet. Bringt man nun etwas von jener Kalkrinde in die Spitze der Flamme, so wird sie so leuchtend, daß man in einiger Entfernung eine nicht allzu feine Schrift mit Leichtigkeit lesen kann. Es ist klar, daß die Bedingung für dieses Licht in der Flamme liegt, daß sie aber dieses Licht vor der Hinzukunft eines festen Körpers nicht hervorzubringen vermöchte; was in der Sprache der angeführten Theorie heißt, daß in der Flamme bloß solche Vibrationen statt finden, welche eine erhöhte Temperatur bewirken und Wärme ausmachen, die aber den festen Körper in andere Vibrationen versetzen, welche Licht hervorbringen. Dabei ist es gewiß nicht erforderlich, fügt Talbot hinzu, daß die Lichtvibrationen notwendig von Wärmevibrationen begleitet seien; es ist denkbar, daß die Lichtvibrationen ohne diese entstehen können, wie z. B. das Licht, welches von verschiedenen künstlichen Phosphoren entwickelt wird. Talbot dehnt jedoch darüber seine Speculationen etwas weiter aus, als vielleicht das zu erklärende Phänomen veranlaßt. Er nimmt nämlich an, daß das Sonnenlicht, beim Durchgang durch ein Gas, nicht nur Vibrationen in dem Aether, womit das Gas durchdrungen ist, hervorbringe, sondern auch die Atome des Gases in Vibrationen versetze, dem zufolge das Licht ein Gemische von Chlorgas und Wasserstoffgas dadurch entzünde, daß die Atome durch die Vibration einander so nahe kommen, daß deren chemische Verwandtschaft in Wirksamkeit gesetzt werde, was jedoch eine Ausdehnung in den Vibrationen voraussetzen würde, welche schwerlich begriffen werden kann, wenn auch die Vibration der Atome, durch die Vibration des Aethers, sollte bewirkt werden

können, ohne daß sie als Licht oder Wärme bemerkbar würde. Aber es geht noch weiter, und wendet diese Atom-Vibrationen zur Erklärung der Licht-Absorption an, welche im Farbenbilde des Prismas stattfindet; wenn man das Licht durch Jodgas (Jahresk. 1835, pl. 6.) hindurchgehen läßt, wo es sich durch die Entstehung häufiger schwarzer Linien im Farbenbilde bemerkbar macht. Er nimmt an, daß die ungleichen, gefärbten Lichtarten ungleich ausgedehnte Atom-Vibrationen hervorbringen, wodurch die Atome abwechselnd in entgegengesetzter Richtung vibrieren, und wechselseitig ihre Bewegungen aufheben würden. Wenn aber auch hierin sonst keine Unrichtigkeit läge, so ist es doch eine offenbare Verwechslung der Aether-Vibrationen mit den Atom-Vibrationen, da wohl nur angenommen werden kann, daß es in diesem Falle die letzteren sind, welche auf das Auge wirken, aber nicht die Aether-Vibrationen; denn im dem letztern Falle würde das Gas zu dem Licht, welches dasselbe durchfährt, noch einiges Licht hinzufügen, weil es der Mangel an diesem Lichte wäre, welcher sich in den schwarzen Rändern zu erkennen gibt.

Wheatstone *) hat über die Beschaffenheit **Prismatisches** des prismatischen Farbenbildes, welches von dem **Farbenbild** magneto-electrischen Funken erhalten wird, Versu- **vom electri-** che angestellt. Es hat, wie das vom Sonnenlicht, **schon Fun-** die sieben Hauptfarben, die aber durch dunkle **ken.** Zwischenräume unter sich getrennt sind, und wie sieben gefärbte neben einander liegende Linien aus- sehen. Der Versuch wurde auf die Weise ange- stellt, daß der Funken zwischen einem geschmolze- nen Metalle, z. B. Quecksilber, Zinn, Blei, Zink,

*) L'Institut, No. 151. p. 364.

Cadmium, und dem einen der, am den Magnet gewundenen, seideumspunnenen Dräthe genommen wurde. Dabei zeigte das Farbenbild des Funkens, bei Anwendung verschiedener Metalle, so bestimmte Verschiedenheiten in der Farbe der gefärbten Linien, in der relativen Stellung und Anzahl, daß man auf diese Weise leicht erkennen konnte, welches geschmolzene Metall angewendet wurde. Der Funken einer electricischen Säule gab unter gleichen Umständen Farbenbilder von stets gleicher Beschaffenheit. Aus der Verschiedenheit, welche hier aus der Anwendung verschiedener geschmolzener Metalle zu resultiren scheint, zieht Wheatstone den Schluss, daß das electricische Licht eigentlich nichts anderes sei, als eine Portion der von einem der beiden Leiter losgerissenen und in einen Zustand von Erhitzung (Ignition, nicht Verbrennung) versetzten Materie, wofür er darin eine Bestätigung zu finden glaubte, daß die Phänomene dieselben blieben, es mochte der Funken in sauerstoffgasfreien Gasarten oder in der Torricellischen Leere gezogen werden. Hier könnte man jedoch fragen, welcher Leiter Theile zur Erhitzung für die starke Erleuchtung abgibt, die von Blitzen entsteht, welche zwischen verschiedenen Theilen von Gewitterwolken gehen. Schwerlich wird man sagen können, daß dies glühendes Wasser sei. (Amici *) hat verschiedene Versuche über die Dispersion der Farben in Vergrößerungsgläsern, deren einzelne Gläser aus ein und derselben Glasorte verfertigt sind, angestellt, und hat nachgewiesen, was schon vor ihm nicht ganz unbekannt war, daß achromatische Vergrößerungsgläser auch dann erhal-

Versuche
über die Dis-
persion der
Farben.

*) Poggend. Annal. XXXV. 609.

ten werden können, wenn die verschiedenen geschliffenen Gläser darin von derselben Glasseorte gemacht worden sind.

Arago *) hat durch verschiedene wichtige und beweisende Versuche, in Betreff welcher ich aber auf die Abhandlung verweisen muß, folgendes Gesetz dargelegt: »Wenn man einen Strahl polarisirten Lichts rechtwinklich durch eine Krystallscheibe, deren Hauptschnitt mit der Polarisations-Ebene des einfallenden Strahls irgend einen Winkel macht, hindurchgehen läßt, so ist die Lichtmenge, welche in den gewöhnlichen Strahl übergeht, proportional dem Quadrat des Cosinus von dem Winkel, welchen der Hauptschnitt des Krystalls mit der Polarisations-Ebene des einfallenden Strahls macht, und das übrige bildet den aussergewöhnlichen Strahl.« Arago hat für dieses Verhältniß Beweise zu finden gesucht, um es zu Vergleichen von Lichtmengen, d. h. als ein photometrisches Prinzip, anzuwenden, und hat auf diese Weise versucht, zu B. die relative Lichtmenge von verschiedenen Fixsternen zu bestimmen.

Gesetz für die Intensität des polarisirten Lichts, welches durch Krystalle von doppelter Brechung geleitet wird.

Ueber die sogenannte Circular-Polarisation, wozu die Brechung des Lichts in gekrümmten Figuren beim Durchgange durch schnell abgekühltes Spiegelglas gehört, hat Dove **) eine große Menge aufklärender Versuche angestellt, und zugleich ein eigenes Instrument beschrieben, um damit sowohl diese, als auch mehrere andere Polarisations-Versuche anzustellen; aber die Natur dieses Gegenstandes ist von der Art, daß ich mich mit der bloßen Hinweisung auf diese verdienstvolle Arbeit begnügen muß.

*) Poggend. Annal. XXXV. 444.

**) A. a. O. pag. 579 u. 596.

Optische
Verhältnisse
in Krystallen.

Das Verhalten der Licht-Portion, welche von der Oberfläche eines polarisirten Krystalls zurückprallt, ist von M' Cullagh ¹⁾, und das sonderbare Strahlenbrechungs-Phänomen in dem oxalsäuren Chromoxyd-Kali, dessen ich bereits im Jahresb. 1835, p. 9, erwähnt habe, ist von Brewster ²⁾ näher studirt worden. (Neumann ³⁾ hat die optischen Eigenschaften des hemiprismatischen Krystall-systems, und Müller ⁴⁾ die isochromatischen krummen Linien in den einaxigen Krystallen, so wie die optischen Eigenschaften des ameisensauren Kupferoxyds studirt.

Für die Lichterscheinungen, welche nach der Betrachtung eines stark erleuchteten Gegenstandes im Auge zurückbleiben, für die dabei vorkommenden accidentellen Farben, für die Wirkung der Nebeneinanderlagerung einzelner Farben u. s. w., hat Plateau ⁵⁾ eine auf Versuche gegründete Theorie aufzustellen versucht. Diese Theorie, welcher eine Kritik der über denselben Gegenstand von Jäquin, Scherffer, De Gédart, Darwin, Poirer und Brewster versuchten Theorien vorangeht, lautet in der Kürze folgendermaßen: „Wenn die Netzhaut dem Einfluß der Strahlen einer gewissen Farbe ausgesetzt ist, so widersteht sie diesem Einfluß, und strebt mit einer zunehmenden Anstrengung in ihren normalen Zustand zurückzukommen. Wenn sie dann von der einwirkenden Ursache schnell befreit wird, so kommt sie durch eine oscillirende Bewegung

1) L'Institut, No. 136, p. 358.

2) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 436.

3) Poggend. Annal. XXXV. 81.

4) A. a. O. pag. 95 u. 472.

5) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 337.

wieder in den normalen Zustand, die um so stärker ist, je länger der Eindruck war, eine Bewegung durch welche der Eindruck zuerst aus einem positiven Zustande in einen negativen übergeht *), und hierauf zwischen diesen mehr oder weniger regelmäßig, aber abnehmend, zu oszilliren fortfährt, indem er sich bisweilen beschränkt, abwechselnd zu erscheinen und zu verschwinden, bisweilen aus dem negativen in den positiven Zustand überzugehen. Die Zeit, welche zwischen dem Augenblick, wo die Netzhaut von dem Eindruck des gefärbten Gegenstandes befreit wird, und dem, wo der zurückbleibende Eindruck zum negativen Zustande übergeht, verläuft, macht das aus, was er die Dauer des Eindrucks auf der Netzhaut nennt; die negativen Bewegungen des Eindrucks bringen das Phänomen der accidentellen Farben hervor.

Plateau **) hat ferner das von Talbot Photometrie. (Jahresb. 1835, p. 10.) aufgestellte photometrische Prinzip verschiedenen Versuchen unterworfen; welche dessen Anwendbarkeit in vielen Fällen darlegen. Das von Talbot angewandte Factum selbst wird nach Plateau als wissenschaftliches Prinzip auf folgende Weise ausgedrückt: „Wenn ein erleuchteter Gegenstand mit regelmäßigen Intermissionen von so kurzer Dauer aufs Auge wirkt, daß ihm

*) Als ein interessantes Beispiel von diesem negativen Zustande dürfte folgendes, von Adams (Lond. and Ed. Ph. Mag. V. 372.) angeführte Factum dienen: Nachdem er eine Weile recht aufmerksam einen 70 Fuß hohen Wasserfall betrachtet hatte, richtete er zufällig die Augen auf eine steile Klippe, welche ihm dann $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Secunde lang sich in einer eben so schnell aufsteigenden Bewegung zu befinden schien, als die des Wassers herabstürzend war.

**) Poggend. Annal. XXXV. 457.

das Auge nicht mehr unterscheiden kann, sondern einen zusammenhängenden Eindruck erhält, so wird die scheinbare Klarheit des Gegenstandes in dem Verhältnisse geschwächt, in welcher die Summe der Sichtbarkeits- und Intermissions-Zeiten zur Sichtbarkeitszeit steht.* Anstatt den erleuchteten Gegenstand in Kreisen von größerem oder geringerem Durchmesser sich bewegen zu lassen, betrachtet ihn Plateau durch eine Scheibe, welche regelmäßig in ausgeschnittene und in undurchsichtige Abschnitte getheilt ist, während die Scheibe mit einer solchen Schnelligkeit um ihre Axe gedreht wird, daß der Gegenstand einen ununterbrochenen Eindruck auf die Netzhaut verursacht.

Steinhil *) hat zur Bestimmung der Lichtstärke der Fixsterne ein photometrisches Instrument erfunden und beschrieben, ein Gegenstand, der indessen gänzlich in das Gebiet des astronomischen Jahresherichts gehört.

Verschiedenheiten in der Lage der chemischen Strahlen im prismatischen Farbenbilde, nach der verschiedenen Substanz, woraus das Prisma besteht.

Bekanntlich hat die Substanz, woraus ein Prisma besteht, einen bedeutenden Einfluß auf die Art, wie das Wärme-Spectrum relativ zu dem gefärbten Spectrum ausfällt. Dieselbe Beobachtung hat Hefslor **) auch in Beziehung auf die Strahlen gemacht, welche chemisch wirken, und deren intensivste, oder doch wenigstens für uns am leichtesten bemerkbare Theile gewöhnlich in das violette Licht fallen. Er überzog Papier mit Chlorsilber, das mit ein wenig Gummiwasser angereicht war, und untersuchte sein Verhalten in den, durch Prismen aus verschiedenen Substanzen hervorgebrachten Farbenbildern; dabei fand er nicht allein, daß die Lage des Maximums

*) Poggend. Annal. XXXIV. 644.

**) Baumgartner's Zeitschrift, III. 336.

der Einwirkung verschieden war, sondern daß auch die Zeit, welche zur Hervorbringung einer sichtbaren Wirkung erfordert wurde, variierte. Bei einem mit Alkohol oder Wasser gefüllten Prisma von Glas war die Zeit beinahe Null, war aber 12 bis 18 Minuten, wenn es mit Terpentinöl oder Zimmtöl gefüllt war; bei Anwendung eines Prismas von Flintglas war sie $\frac{2}{3}$, und von Kronglas $\frac{1}{5}$. Das Maximum lag bei Anwendung von Alkohol an dem Blau, bei Wasser mitten im Violetten; und bei Zimmtöl 23 Linien außerhalb dem violetten Ende.

H. Rose *) hat über die bei der Krystallisation von Salzen zuweilen eintretende Funkenerscheinung eine Untersuchung bekannt gemacht. Beim schwefelsauren Kali und Fluornatrium ist dieses Phänomen bekannt. Die Bedingungen aber, unter welchen es statt findet, sind nicht so erforscht worden, daß die Erscheinung willkürlich hervorgebracht werden könnte. Rose hat nun einen dritten Körper gefunden, welcher dieselbe zeigt, nämlich die arsenige Säure. Man muß hierzu die auswählen, welche sich noch in ihrem glasartigen Zustand erhalten hat, dieselbe im Kochen in Salzsäure bis zur Sättigung auflösen, und die Lösung langsam abkühlen lassen. Dann schießt die Säure allmählig in kleinen, klaren, octaëdrischen Krystallen an, und jeder Krystall, welcher sich abzusetzen anfängt, gibt einen klaren glänzenden Funken, welcher jedoch nur an einem dunklen Ort bemerkbar ist. Schüttelt man das Gefäß, worin die Lösung enthalten ist, so entsteht auf einmal eine solche Menge glänzender Punkte, daß das Zimmer erleuchtet wird. Oft, wenn die Abkühlung sehr langsam geschieht, kann man noch

Licht bei
Krystallisa-
tionen.

*) Poggend. Annal. XXXV. 491.

nach 2 und 3 Tagen Spuren von Funken sehen. Ist die Lösung einmal auskrystallisirt, und wird sie zur Wiederauflösung der Säure gekocht, so entsteht das Phänomen aufs Neue, wiewohl bei weitem nicht so lebhaft, als das erste Mal. Wendet man dagegen zur Auflösung in Salzsäure eine solche arsenige Säure an, die bereits in den milchweißen, porcellanartigen Zustand übergegangen ist, so sieht man bei der Auskrystallisirung entweder gar keine oder höchst unbedeutende Zeichen von Licht. Rose erklärt dies so, daß das Licht eine Folge des Ueberganges der aufgelösten glasartigen Säure in Krystallisationsmomente zu einer anderen isomerischen Modification, nämlich der milchweißen porcellanartigen sei, in welcher sich die octaëdrischen Krystalle befänden; ein Umstand, der jedoch nicht als völlig entschieden betrachtet werden kann. Seitdem hat mir Rose privatim mitgetheilt, daß das Phänomen beliebig auch mit schwefelsaurem Kalk hervorgebracht werden kann, wenn man es mit einem gleichen Atomgewicht schwefelsauren Natrons zusammenschmilzt, und nach einigen Stunden von dem gepulverten Salz eine in der Siedhitze gesättigte Lösung macht, die man so langsam, wie möglich, abkühlen läßt. So glückt es immer, die funkelnde Krystallisation damit hervorzubringen; hat man aber das Salz nach der Zusammenschmelzung 12 Stunden liegen lassen, bevor es aufgelöst wird, so läßt sich das Lichtphänomen damit nicht mehr hervorbringen.

Wärme.
Mathematische Theorie
derselben.

Rosier's Arbeit: *Théorie mathématique de la chaleur*, welche ich im letzten Jahresberichte, p. 50, anzeigte, ist nun herausgekommen *). Die Umstände, welche in Betreff der Wärme darin ab-

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 71.

gehandelt werden, sind: 1) die Gesetze für die strahlende Wärme; 2) die Gesetze für die Abkühlung von Körpern, welche auf allen Punkten eine gleiche Temperatur haben; 3) die Fortpflanzung der Wärme in der inneren Masse fester und flüssiger Körper; 4) die Fortpflanzung der Wärme auf der Oberfläche eines Körpers irgend einer Gestalt; 5) über Integrale von Gleichungen partieller Differenzen; 6) über die Art willkürliche Functionen durch Reihen periodischer Quantitäten auszu drücken; 7) über die Vertheilung der Wärme in einem Stab von sehr geringer Dicke; 8) über die Vertheilung der Wärme in kugelförmigen Körpern; 9) über die Vertheilung der Wärme in Körpern im Allgemeinen, und besonders in einer gleichartigen Kugel, welche von Anfang an auf eine oder die andere Weise erhitzt ist; 10) über die Fortpflanzung der Wärme im Innern der Erde und auf deren Oberfläche. Diese wichtige Arbeit verdient die größte Aufmerksamkeit, und hat, wenn auch die Ansichten des Verfassers nicht von Allen gebilligt wurden, doch gewiss der Lehre von der Wärme eine höhere Entwicklung gegeben, als irgend ein früherer Versuch. Beim Abschluß der Geologie konnte ich auf einige Schlüsse in Betreff der Temperatur der Erde zurück, welche Poisson aus seinen Speculationen ziehen zu können glaubt.

Melloni *) hat einen interessanten Versuch über strahlende Wärme, welche in drei der vorhergehenden Jahresberichte bereits mitgetheilt worden sind, fortgesetzt. Die vorhergehenden bezogen sich auf die Reflexionen der Wärme beim Durchgang durch diathermane Körper. Diese Fortsetzung

Strahlende
Wärme.
Versuche von
Melloni.

*) L'Institut, No. 120. p. 355.

beschäftigt sich mit der Reflexion der Wärmestrahlen. Bekanntlich ist Kochsalz derjenige Körper, welcher mehr Wärmestrahlen, als irgend ein anderer, durch sich hindurchgehen läßt. Melloni hat sie zu 0,923 von der auffallenden Menge bestimmt. Das Fehlende, was also 0,077 ausmacht, wird von der Oberfläche des Salzes zurückgeworfen und wird nicht absorbiert. Er beweist dieses daraus, daß die Dicke der Kochsalzschicht keine Verminderung in den durchgehenden Strahlen bewirkt, daß aber, wenn dieselben Schichten vorher in zwei oder drei vertheilt, und die Wärmestrahlen dann einzeln hindurchgeleitet werden, für jede neue Schicht 0,077 von 1,000 der darauf gefallenen Quantität verloren geht. Wenn dagegen die Verminderung durch Absorption, oder durch Zerstörung der Strahlen in der Masse des diathermanen Körpers geschieht, so bleibt am Ende eine gewisse Quantität von Strahlen übrig, welche nicht weiter durch die Dicke vermindert werden, und was daher hier verloren geht, kann nur die Folge einer Reflexion von der Oberfläche sein. Durch Versuche, die er mit verschiedenen anderen, mehr oder weniger diathermanen Körpern anstellte, hat er gefunden, daß die Reflexion der Wärmestrahlen ganz dieselbe ist, nämlich 0,077. Diese ist jedoch in der Hauptsache gültig, wenn die Richtung der Strahlen perpendicular auf die brechende Oberfläche ist. In Betreff des Einflusses der Richtung auf die Vermehrung der Reflexion, fand er, daß eine Neigung, von 30° bis 35° um den Perpendikel keine Veränderung in der reflectirten Menge bewirkt; und bei einem Einfallswinkel, welcher noch mehr abweicht, wird die Reflexion zwar größer, jedoch nicht bedeutend. Die Reflexion von athermanen Körpern, d. h. solchen, welche keine strahlende

lende Wärme durchlassen, ist viel größer; so ist z. B. die von der Oberfläche des polirten Messings 11,3 Mal so groß, als die von der Oberfläche eines geschliffenen Bergkrystalls. Auch von der Oberfläche des Messings wird die Quantität der Reflection wenig verändert bei Winkeln, welche zwischen 20° und 30° liegen, so daß die Variation kaum 4 oder 5 Procent übersteigt. Daraus folgt wieder, daß die Reflection der Wärmestrahlen von concaven Metallspiegeln, in der Absicht sie zu concentriren, weit unvollkommener ist, als die, welche durch Brechung in einer Linse von Steinsalz geschieht, welche letztere sich zu der ersteren ungefähr verhält, wie 9:5.

Melloni *) hat es ferner durch seine Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, daß, wenn auch Licht und Wärme nichts anderes sind, als Vibrationen, wie es Ampère in seiner vorhin angeführten Theorie wahrscheinlich zu machen gesucht hat, diese Vibrationen doch von mehr wesentlich verschiedenen Modificationen sein müssen, als diese Theorie anzunehmen scheint. Ich werde nun mit Melloni's eignen Worten das Resultat dieser Versuche anführen:

„Wenn man mit einem Prisma von Steinsalz ein Farbenbild vom Sonnenlicht hervorbringt, und die Temperatur eines jeden gefärbten Streifens misst, so findet man, daß diese von dem violetten, am meisten gebrochenen Ende an bis zu dem rothen zunimmt, aber noch darüber hinaus zunimmt, wo keine leuchtenden Strahlen hinfallen, in einer Entfernung von dem rothen Ende, ungefähr von derselben Breite, wie die Entfernung von diesem zu dem gelben. Von da nimmt sie sehr schnell ab,

*) L'Institut, No. 137. p. 411.

so daß auf einem Abstand, welcher von dem rothen Ende an ein Drittel der Länge des leuchtenden Farbenbildes beträgt, keine Wärmestrahlen mehr entdeckt werden können.“

„Man weiß, daß die Undulationen in dem Aether um so mehr unterbrochen werden, je kürzer sie sind. In dem dunklen Theile des Wärmespectrums sind nur Wärme-Undulationen, welche sich in dem Grade verkürzen, als sie sich dem rothen Ende nähern; und je weiter man dann in das leuchtende Spectrum eingeht, um so mehr werden sie in beständigem Zunehmen bis zu dem rothen Ende verkürzt. Aber in der Theorie über die Identität dieser Undulationen (der leuchtenden und wärmenden) entsteht jede Farbe aus einer Undulation, welche zugleich wärmend und leuchtend ist.“

„Wenn man nun einen jeden Theil des Spectrums durch eine, zwischen zwei Glasscheiben eingeschlossene, 2 bis 3 Millimeter dicke Lage von Wasser hindurchgehen läßt, und die Temperatur der durchgegangenen Strahlen untersucht, so findet man, daß sich das Maximum der Temperatur, gleichwie die äußersten Grenzen für die Wärmestrahlen, dem rothen Ende genähert hat, welche Annäherung um so größer wird, je dicker die Wasserschicht ist, so daß bei einer Dicke von 4 Millimetern das Maximum der Temperatur schon in das Rothe fällt, und man durch Vergrößerung der Dicke der Wasserschicht das Maximum allmählig durch alle Theile von Roth, Rothgelb und Gelb bis zum Anfang von Grün führen kann, wozu aber eine 300 Millimeter starke Wasserschicht erfordert wird. Das Ende des Wärmespectrums ist dann dem rothen Ende des leuchtenden Spectrums viel näher, hat dieses aber dennoch nicht erreicht. Dasselbe Verhältniß trifft, wie-

wohl in weniger ausgedehntem Grade, ein, wenn man Glasscheiben von ungleicher Dicke anwendet; aber in jeder Hinsicht bleibt bei diesen Versuchen das leuchtende Spectrum und das Verhältniß zwischen den ungleichen Theilen desselben unverändert, weil das Medium, durch welches die Strahlen gehen, vollkommen durchsichtig ist. Wenn man aber statt einer Scheibe von ungefärbtem Glas eine Scheibe von gefärbtem nimmt, so wird das leuchtende Spectrum gänzlich verändert. Bedient man sich z. B. des mit Kobalt blau gefärbten Glases, so verschwindet aus dem Spectrum das Rothgelbe, ein großer Theil vom Grünen und von der Mitte des Rothen, so daß das Spectrum eine Reihenfolge von mehr oder weniger leuchtenden Zonen von ungleicher Breite und zwischen gelagerten dunklen Zwischenräumen vorstellt. Ein schön violettes Glas zerstört z. B. das Rothgelbe und Gelbe, und läßt auf der einen Seite bloß das Rothe, und auf der andern Seite das Dunkelblaue und Hellblaue. Ein rothes Glas hebt mit Ausnahme des Rothen fast alle anderen Farben auf.*

»Betrachtet man das Verhältniß zwischen den Wärmestrahlen und den auf eine so bizarre Weise aus abwechselnden dunklen und gefärbten Räumen gepaarten Zonen, so findet man zwar die Intensität der Wärme nach der Beschaffenheit des zwischengelegten Glases vermindert, aber das Maximum der Temperatur behält fast seine ursprüngliche Lage in dem dunklen Raum außerhalb dem Rothen, und auf beiden Seiten davon nimmt die Temperatur sehr regelmäßig ab, so daß die Intensität der Wärme, ungeachtet der Dazwischenkunft von gefärbtem Glas, sich von dem violetten Ende bis zu dem rothen doch in beständiger Zunahme befindet, während die

Intensität des Lichts unregelmäßigen Veränderungen unterliegt, welche die eine Zone das eine Mal mehr, und das andere Mal weniger leuchtend machen, als die zunächst folgende.«

»Lassen wir dann unberücksichtigt, was in dem dunklen Theile vorgeht, und richten wir unser Augenmerk bloß auf den Verlauf des Sichtbaren des Normal-Spectrums, wo jede leuchtende Zone von einer wärmenden von gleicher Refrangibilität begleitet wird, so beobachten wir auf der einen Seite farblose Media, welche auf die leuchtenden Strahlen keinen Einfluß haben, aber das Intensitäts-Verhältniß bei den sie begleitenden wärmenden gänzlich verändern, und auf der anderen Seite gefärbte Media, welche die relative Intensität der leuchtenden Strahlen ganz und gar verändern, ohne aber eine Aenderung in der Regelmäßigkeit des Verhältnisses, welches unter den sie begleitenden wärmenden Strahlen statt findet, zu bewirken.«

»Wenn nun Licht und Wärme von einerlei Art Aether-Undulationen hervorgebracht werden, so würde folgen, daß eine Verminderung der Intensität eines gewissen Strahls von einfachem Licht einer proportionalen Verminderung der Intensität eines Wärmestrahls von gleicher Refrangibilität entsprechen werde. Aber nun findet man, daß die Intensitäts-Variationen, welche in beiden durch das Dazwischenkommen gewisser gefärbter oder ungefärbter Media hervorgebracht werden, nicht allein ausserhalb des sichtbaren Spectrums einander nicht entsprechend sind, sondern daß sie sogar bisweilen in entgegengesetzter Richtung gehen. Daher müssen wohl Licht und strahlende Wärme unmittelbar aus zwei verschiedenen Ursachen entstehen.«

»Wird dieses zugegeben, so ist die vollständige

Trennung des Lichts und der Wärme leicht möglich. Diese Trennung glückt auch eben so gut mit Sonnenlicht, wie mit Licht aus irdischen Quellen, und geht auf eine sehr einfache Weise zu; indem man nämlich die Strahlen durch diaphane Media gehen läßt, welche alle Wärmestrahlen einsaugen, ohne viel von den leuchtenden Strahlen wegzunehmen. Und dieses gelingt mit Wasser und mit Glas, welches mit Kupferoxyd grün gefärbt ist. Das wärme-freie Licht, welches durch dieses System hervor- kommt, fällt ins Blaugrüne, wiewohl es viel gelbes Licht enthält. Es gibt durch das empfindlich- ste Thermoscop nicht das geringste Zei- chen von Wärme zu erkennen, auch nicht, wenn es mit einem Brennglase concentrirt, und dadurch so intensiv wie das Sonnen- licht geworden ist.*

Forbes *) hat mit eben solchen Apparaten, Versuche von
Forbes. wie sie Melloni gebraucht, verschiedene Versuche über die strahlende Wärme angestellt. Seine ersten Versuche hatten zum Zweck, auszumitteln, ob das Mondlicht von Wärmestrahlen begleitet werde; als er zu dessen Concentrirung eine Polygonal-Linse an- wandte, welche das Mondlicht 3000 Mal verstärkte, konnte er keine bemerkbare Abweichung der Mag- netnadel eines Thermoscops finden, woraus er fol- gert, daß, wenn das Mondlicht auch nicht absolut frei von strahlender Wärme sei, sie doch nicht zu- reichen könnte, um das Thermometer um $\frac{1}{1000}$ eines Centesimal-Grades steigen zu machen.

Forbes hat ferner den Einfluß von Turma- linscheiben auf strahlende Wärme untersucht, und gefunden, daß, obgleich sie, wie auch Melloni

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 134. 205. 284 u. 366.

(Jahresb. 1836, p. 54.) angegeben hat, unter den gewöhnlichen Umständen davon nicht polarisirt wird, doch eine solche Vorrichtung getroffen werden kann, daß eine Polarisation bemerklich wird, wiewohl der aufsergewöhnliche Strahl jedenfalls ein bedeutend geringerer Theil von den auffallenden Wärmestrahlen wird, als bei der Polarisation des Lichts. Der Versuch gelang am besten, als Forbes zwei kleine Säulen von 10 zusammengelegten Glimmerblättchen so gegen einander stellte, daß sie Lichtstrahlen polarisirten. Wenn der polarisirte Licht-Antheil 89 ausmachte, so betrug er von den Wärmestrahlen von einer Argandschen Lampe 29, von der Alkoholf Flamme 36, von glühendem Platin 40, von Messing, bis zu einer nicht leuchtenden Temperatur von 366° erhitzt, 22, und von Wasser nahe am Siedepunkt 6. Außerdem brachte Forbes sowohl Doppelbrechung als Depolarisation der Wärmestrahlen hervor. Im Uebrigen geht er von seinen Versuchen zu einer Berechnungsart der Wärme-Undulationen über, in Betreff deren ich auf seine Abhandlung verweisen muß. In einem späteren Aufsätze zeigt Forbes *) an, daß er Gelegenheit gehabt habe, diese Versuche in Gesellschaft mit Melloni zu wiederholen, und daß dieser sich von ihrer Richtigkeit überzeugt habe.

Fernere Versuche von Melloni.

Hierdurch veranlaßt, hat Melloni **) seine Versuche über die Polarisation der Wärmestrahlen durch Turmaline wieder aufgenommen, und hat gefunden, daß es Fälle gibt, wo die Wärmestrahlen von Turmalinen nicht bemerkbar polarisirt, aber auch andere, wo sie fast vollständig polarisirt werden.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 389.

**) L'Institut, No. 142. p. 25.

Hierbei hat es sich gezeigt, daß sich die Wärmestrahlen nicht alle in demselben Grade polarisiren lassen, und daß die, welche durch eine Scheibe von Alaun gegangen sind, fast ganz polarisirt werden. Ob es übrigens Wärmestrahlen gibt, die nicht polarisirt werden können, oder in welchem Grade die verschiedenen Wärmestrahlen ein verschiedenes Polarisations-Vermögen besitzen, soll der Gegenstand neuer Versuche werden.

In verschiedenen der vorhergehenden Jahresberichte habe ich Versuche angeführt, welche darzulegen schienen, daß die Wärme die Eigenschaft besitzt, eine Repulsion zwischen Körpern hervorzu-
bringen; daß aber auch mehrere Resultate dieser Versuche aus schwachen, durch die Erwärmung verursachten, Luftströmen erklärt werden könnten. Einen andern Versuch, welcher dieser Art von Unsicherheit nicht unterworfen ist, hat Powell *) angegeben. Er besteht darin, daß man auf eine flache Glasscheibe eine Linse von solcher Rundung legt, daß um den Ruhepunkt gefärbte Ringe entstehen. Es ist bekannt, daß die Farbenntiancen in diesen Ringen durch eine Veränderung in der Dicke der Lage, welche zwischen beiden Glasflächen liegt, auf eine solche Weise geändert werden, daß diese Veränderung in dem Abstände zwischen beiden Glasflächen daraus bestimmt werden kann. Wenn nun eins oder beide Gläser erhitzt werden, so entsteht in den gefärbten Ringen eine solche Veränderung, die anzeigt, daß der Abstand zwischen beiden Gläsern vermehrt, oder umgekehrt, vermindert wird, wenn man beide Gläser erst beobachtet, wenn sie warm sind und sie hierauf abkühlen. Diese Ver-

Eigenschaft der Wärme, zwischen erhitzten Körpern eine Repulsion zu bewirken.

*) Poggend. Annal. XXXIV. 636.

änderung ist weit größer, als daß sie eine Folge der Formveränderung sein könnte, welche die Linse durch die Temperatur-Änderung erleidet. Addams *) hat zur Bestätigung desselben Satzes ein Phänomen bemerkt, welches oft bei chemischen Versuchen beobachtet wird; erhitzt man nämlich ein sehr leichtes Pulver in einem Tiegel, so nimmt es bei einer gewissen Temperatur, anstatt sich in der anfänglichen Lage zu erhalten, eine horizontale Oberfläche an, und geräth in eine Bewegung, die vollkommen der einer Flüssigkeit gleicht; welche Erscheinung bei Erniedrigung der Temperatur wieder aufhört, aber bei Erhöhung derselben wieder zum Vorschein kommt. Sie deutet auf eine unter den kleinsten Theilchen entstandene Repulsion, durch welche sie in einem kleinen Abstand von einander entfernt gehalten werden, und beinahe in dasselbe Verhältniß, wie die kleinsten Theilchen einer Flüssigkeit kommen. Addams wendet dazu die leichte Kieselsäure an, wie sie erhalten wird, wenn man sie aus der Lösung eines Silicats mit einer Säure fällt, wäscht, trocknet und glüht. Auch pulverisirter natürlicher Gyps bewirkt dasselbe Phänomen, wiewohl es bei diesem aus dem Fortgange des Wassers erklärt werden kann, was bei Addams Versuche nicht der Fall ist.

Specifiche
Wärme der
Gase.

Apjohn **) hat einige Versuche über die spezifische Wärme der Gase angestellt, woraus er eine Formel für die Berechnung derselben gefunden zu haben glaubt; sie führt zu dem Resultat, daß die spezifische Wärme aller Gase, mit Ausnahme von Wasserstoffgas, bei gleichem Volum dem spezifischen

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 415.

**) A. a. O. VII. 385.

Gewicht der Gase proportional sei, d. h. alle würden, bei gleichem Gewicht verglichen, eine gleiche spezifische Wärme haben. Dieses Resultat, welches mit dem Resultat von Dulong's genauen Versuchen nicht übereinstimmt, wird von Hudson *) bestritten, welcher in Apjohn's Formel einen Irrthum zu finden glaubt, und dagegen annimmt, daß die Gase bei gleichem Volum eine gleiche spezifische Wärme besitzen.

Muncke **) hat über die Ausdehnung des Alkohols und des Schwefelkohlenstoffs durch ungleiche Temperaturen Untersuchungen angestellt, und auf Anlaß derselben den Vorschlag gemacht, zu Thermometern, welche zur Messung hoher Grade von Kälte gebraucht werden sollen, entweder wasserfreien Alkohol, Petroleum oder Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Um sie zu graduiren, bestimmt man daran zuerst den Nullpunkt in Eis, und hierauf mit Hülfe eines richtigen Thermometers $+10^{\circ}$ und -10° . Ist dies richtig bewerkstelligt, so ist das erstere ein wenig länger als das letztere. Der Abstand von 0 bis $+10^{\circ}$ wird dann als Einheit genommen, und man trägt auf der Scala unter 0° so viele solcher Einheiten auf, als man bedarf, und theilt jede derselben in 10 gleiche Theile. Die Fehler, welche hierbei gemacht werden, sind so klein, daß sie, wie seine hierüber aufgestellte Tabelle ausweist, nicht in Rechnung kommen.

Thermometer
für niedrige
Temperaturen.




Wheatstone ***) hat Versuche beschrieben, durch welche die Schnelligkeit, mit der sich electrische Ströme durch Leiter fortpflanzen, gemessen

Electricität.
Schnelligkeit
derselben.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VIII. 21.

**) St. Petemb. Acad. Handl. T. II., 1835, p. 483 — 522.

***) Poggend. Annal. XXXIV. 464.

wird. Das Resultat, zu welchem er durch diese Versuche gekommen ist, ist so unerwartet, daß ich gern ausführlich angeben zu können wünschte, wie er dazu gelangt ist; ohne Zeichnungen aber ist dieses nicht möglich. Das bei diesen Versuchen angewandte Prinzip besteht darin, daß in einem mit bekannter Schnelligkeit rotirenden Metallspiegel zu gleicher Zeit die drei electricischen Funken betrachtet werden, welche entstehen: 1) durch das Zuleiten der Electricität von der inneren Belegung einer geladenen Flasche zu einem Metalldrath von bekannter größerer Länge, 2) durch das Zuleiten der Electricität von der äußeren Belegung zu dem entgegengesetzten Ende, und 3) in einem Abbruch, mitten an dem Metalldrath. Dieser Metalldrath hatte die Länge einer halben englischen Meile, und war in einen nicht leitenden Rahmen im Zickzack eingespannt; die für das Ueberspringen der Funken bestimmten Punkte hatten eine solche Stellung, daß sie alle drei in dem Spiegel sichtbar werden konnten, und der in der Mitte des Draths überspringende Funken mitten zwischen beiden. Durch die Schnelligkeit der Rotation des Spiegels um seine Axe wurde der Eindruck dieser Funken in 3 parallele Linien verwandelt, welche, im Fall ein auf diese Weise bemerkbarer Unterschied in der Zeit ihres Hervorbrechens statt fand, auf ungleichen Punkten anfangen und endigen mußten. Dabei fand er dann, daß die Linien bei einer geringeren Rotationsschnelligkeit in derselben Ebene anfangen, daß sie aber, wenn die Schnelligkeit bis zu einem gewissen Grade vermehrt wurde, auf folgende Weise gestellt waren: , wenn der Spiegel rechts, und , wenn er links gekehrt wurde; dagegen kamen sie nie so: , wie es hätte geschehen

müssen, wenn nur eine einzige Electricität von dem einen Ende ein, und von dem andern Ende mit einem successiven Zeitunterschied für jeden Funken ausgegangen wäre. Hieraus zieht Wheatstone den Schluß, daß das Verhalten nicht aus dem Durchgange eines einzigen Fluidums erklärt werden könne, sondern zwei voraussetze, welche, ohne bemerkbaren Unterschied der Zeit, in die Enden des Draths eindringen, aber einen Zeitmoment bedürfen, um sich auf halbem Wege zu treffen. Das von ihm aus dem Effecte der Rotationsschnelligkeit berechnete Resultat ist:

1) Die Bewegungsschnelligkeit der Electricität durch einen Kupferdrath übertrifft die des Lichts in dem planetarischen Raum. 2) Die Störung des Gleichgewichts der Electricität in einem, zwischen beide Belegungen einer geladenen Flasche gespannten Kupferdrath geht von beiden Belegungen aus und wird mitten im Bogen aufgehoben. 3) Die Dauer eines electrischen Funkens beträgt nicht ein Milliontheil einer Secunde. (Nach einer ungefähren Berechnung fand er dafür den 1,152,000sten Theil einer Secunde.) 4) Das Auge vermag entschieden Gegenstände aufzufassen, deren Eindruck eine so geringe Dauer hat. Daraus folgt auch, daß wenn man vermittelst des Lichts eines electrischen Funkens eine gemalte Scheibe betrachtet, die mit einer so großen Schnelligkeit rotirt, daß die Bilder darauf bei gewöhnlichem Lichte nicht sichtbar sein würden, weil die Eindrücke derselben sich im Auge vermischen, die Scheibe still zu stehen scheint, und der gemalte Gegenstand in seiner richtigen Form sichtbar wird; schwingende Saiten scheinen in ihrer gebogenen Stellung zu ruhen; und eine Reihe von Tropfen, welche dem Auge als ein ununterbrochener Strahl

erscheinen, stellen sich als eine Folge getrennter Tropfen dar, weil der Eindruck aller dieser Bilder nur eine so kurze Zeit dauert, daß die Stellung der in Bewegung sich befindenden Körper dabei nicht verändert werden kann.

Leitung der
Electricität.

Peltier *) hat durch verschiedene Versuche gezeigt, daß das relative Vermögen der Körper, die Electricität zu leiten, nicht nur auf ihrer Gestalt und Größe beruht, sondern auch auf der Art, wie der electricische Strom erregt worden ist, so daß, bei Vergleichung des Leitungsvermögens verschieden langer Dräthe desselben Metalls, durch welche ein electricischer Strom geleitet wird, den man das eine Mal in einem thermo-electrischen Paare von Wismuth und Antimon, ein anderes Mal in einem solchen Paare von Eisen und Zinn, ein drittes Mal in einer hydro-electrischen Säule u. s. w. erregt hat, die verschiedenen Abweichungen der Magnethadel so beschaffene Verschiedenheiten in der Intensität der durchgehenden Ströme einer jeden dieser verschiedenen Electricitäts-Quellen zu erkennen geben, daß man für die Leichtigkeit, mit welcher die Electricitäten durchgehen, kein allgemeines Gesetz mit einiger Sicherheit daraus ableiten kann, woraus folgt, daß die bis jetzt aus Versuchen abstrahirten Gesetze nicht als allgemeine betrachtet werden können, sondern nur für die angewandte Störungsart des Gleichgewichts der Electricität gelten. — Er hat ferner dargelegt**), daß sehr kleine Veränderungen in dem inneren Molecular-Zustand desselben Metalls auf das Leitungsvermögen Einfluß haben, so daß ein geglätheter Kupferdrath ein besserer Leiter ist, als ein unge-

*) L'Institut, No. 127. p. 330.

**) A. a. O. No. 113. p. 218.

glüheter, ein weicher Stahl besser leitet, als gehärteter; dabei fand er, daß man bei Untersuchung des, in einem gespannten und an verschiedenen Stellen mit der Flamme einer Lampe successiv erhitzten Kupferdrath entstehenden thermo-electrischen Stromes finde, daß der Drath keinen electricischen Strom hervorbringt, wenn man eine vorher geglühtete Stelle von Neuem erhitzt, daß er aber dieses Vermögen wieder erhält, wenn er gerieben oder ein Paar Mal hin und her gebogen wird. Dieses Verhältniß findet dagegen bei einem Eisendrathe nicht statt.

Faraday hat seine in den vorhergehenden Jahresberichten erwähnten Versuche über die Electricität und mehrere ihrer Verhältnisse fortgesetzt. Im Verlaufe dieses Jahres ist die 8te, 9te und 10te Fortsetzung erschienen.

Faraday's
8te, 9te und
10te Fort-
setzung der
electricischen
Versuche.

Die achte Fortsetzung*) beginnt mit Versuchen, welche zum Zweck haben, darzulegen, daß die electricischen Phänomene in der electricischen Säule, sowohl was ihre Entstehung, als auch ihre Fortsetzung betrifft, nicht in der Berührung der Metalle beruhen, sondern allein nur von der chemischen Wirkung herrühren, von deren Affinitäts-Kraft ihre Intensität abhängt, so wie deren Menge proportional sei der Quantität von Materie, welche sich dabei in chemischer Wirksamkeit befindet. Für diesen Satz hat Faraday eine Menge interessanter Versuche angeführt, welche völlig beweisen, daß es zur hydro-electrischen Wirksamkeit nicht nothwendig sei, daß sich zwei ungleiche Metalle berühren, und er hat gezeigt, daß man mit Anwendung ungleicher Flüssigkeiten einen, von chemischer Wirk-

*) Poggend. Annal. XXXV. 1 u. 222.

samkeit begleiteten hydro-electrischen Strom hervorbringen kann, wenn jede Seite jedes der beiden Metalle von einer Schicht einer besonderen Flüssigkeit umgeben ist, und dafs man auch dem electricischen Strom nach Belieben eine Richtung geben kann, die derjenigen entgegengesetzt ist, welche nach Volta's Theorie für die Säule aus der Contacts-Electricität der Metalle folgt. Ich werde keine Einzelheiten aus diesen Versuchen anführen. Sie sind alle von der Art, dafs sie, gleichwie die von Aug. Delarive (Jahresb. 1830.), eben so leicht nach Volta's wie nach Faraday's Theorie erklärt werden, und dieser Umstand beruht darauf, dafs Faraday, wie viele Andere, die sich bemüht haben, die chemische Wirksamkeit zum Primum movens für hydro-electrische Ströme zu machen, die Contacts-Electricität, welche zwischen einem flüssigen und einem festen Leiter entsteht, ganz unbeachtet läfst, und also für chemische Wirksamkeit halten, was die Folge von jener ist. Inzwischen hat Faraday deutlich die Meinung ausgesprochen, dafs chemische Wirksamkeit und Electricität dieselbe ursprüngliche Kraft sind, was auch ich bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse für die wahrscheinlichste Vorstellung ansehe, bei welchem Ausspruch aber schwer einzusehen ist, welches Gewicht darin liegt, das Dasein einer Electricitäts-Entwicklung durch blofse Berührung zu leugnen, da sie doch eine unmittelbare Folge des Hauptsatzes selbst ist. Die Frage löst sich nämlich dahin auf: Wenn sich zwei Körper, welche chemische Verwandtschaft zu einander haben, berühren, entsteht dann, ohne dafs noch Vereinigung statt findet, eine Störung in ihrem electricischen Zustande, oder bleiben sie im vollkommenen electricischen Gleichgewicht

bis zu dem Augenblick, wo die Vereinigung erfolgt? Um zu beweisen, daß alle diejenigen, welche durch directe Versuche die Existenz einer bestimmten Contacts-Electricität gefunden haben, im Irrthum seien, hat Faraday keine Untersuchungen angestellt, er hat also nicht bewiesen, daß Contacts-Electricität nicht statt findet. Meiner Ansicht nach würde dieß aber die einzige Weise sein, wie man Faraday's Resultate würde rechtfertigen können, wenn man mit ihm annimmt, daß die electricischen Kräfte und die chemische Verwandtschaft einerlei Naturkraft seien. Betrachtet man sie dagegen als nicht identisch, so bleibt immer die Möglichkeit, das Dasein der Contacts-Electricität zuzugeben, sie aber nicht als die erregende Ursache hydro-electrischer Ströme zu betrachten. Sucht man in Faraday's eignen Versuchen, so findet man, selbst unter denen, welche er für Beweise seines Satzes hält, solche, aus welchen sich eine electricische Tension durch Contacts-Electricität zwischen der Flüssigkeit und den Metallen offenbar ergibt, und wobei Faraday selbst anführt, daß eine chemische Wirkung nicht statt gefunden zu haben scheine. — So gibt Faraday z. B., an, daß wenn ein auf der Oberfläche mit Quecksilber amalgamirter Cylinder von Zink in sehr verdünnte Schwefelsäure gestellt und in einiger Entfernung mit einem weiteren Cylinder von Platin umgeben werde, zwischen dem Zink und der Flüssigkeit noch keine chemische Wirkung entstehe, welche immer sichtbar von einer Entwicklung von Wasserstoffgas begleitet sei; die electricische Tension sei aber so stark, daß wenn die beiden Metalle durch einen an eines derselben festgelötheten Platindrath verbunden würden, der in Quecksilber, das in leitende Verbindung mit dem anderen gesetzt

ist, taucht, ein electrischer Funke ausbreche, und chemische Wirkung in dem Augenblick der Schließung der Kette mit Hefigkeit beginne; worüber Faraday selbst sehr richtig äußert, daß zwischen der Flüssigkeit und dem Zink ein Zustand von electrischer Tension, als erste Wirkung der Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff des Wassers, vorausgegangen sein müsse. Damit hat er deutlich die gewöhnliche Theorie der hydro-electrischen Wirkksamkeit ausgesprochen, daß nämlich der Verbindung ein Zustand von Tension vorangehe; aber er scheint sich vorgestellt zu haben, daß sich die Frage in Betreff der Contacts-Electricität nicht weiter als auf feste Körper erstreckt, woraus es erklärbar wird, wie er zu dem Resultat gekommen ist, was er als das *Primum movens* des electrischen Stroms angegeben hat, und welches seiner eignen Erfahrung widerstreitend ist. Auch äußert er: »Es gibt, meines Erachtens, in der Electricitäts-Lehre keinen wichtigeren Punkt, als den Zustand im Metall und im feuchten Leiter des einfachen hydro-electrischen Paares vor und im Augenblick der Schließung der Kette. Verstünden wir ihn richtig, so würde er uns gewiß den Schlüssel für die Gesetze geben, nach welchem die große Mannigfaltigkeit directer und indirecter hydro-electrischer Anregungen entsteht, und ein neues Feld für Untersuchungen eröffnen.«

Im Verlauf dieser Untersuchung hat Faraday eine Menge von Versuchen angeführt, deren Zweck es ist, den Leser bis zum Uebermaas zu überzeugen, daß es die chemische Verwandtschaft sei, welche den electrischen Strom bestimmt, welche sich aber alle bei der Annahme einer electrischen Tension durch Contact, sei es der Metalle oder sei es
eins

eins der Metalle mit der Flüssigkeit, a priori voraussetzen lassen. Einige Versuche scheinen vollkommen in Widerspruch zu stehen mit dem Satz, daß chemische Wirksamkeit die Ursache des electrischen Stroms sei; er schmolz z. B. Zinn in einer Uförmigen Röhre, und setzte zwei Platindräthe mit den beiden Enden der Zinnmasse, und alsdann mit einem electro-magnetischen Multiplicator in Verbindung. Als die eine Verbindung zwischen Zinn und Platin in der Absicht erhitzt wurde, um beide mit einander zu vereinigen, so entstand ein thermo-electrischer Strom, welcher, wenn zuletzt die Temperatur erreicht war, bei welcher sich das Platin mit dem Zinn verband, keine solche Verstärkung zeigte, die auf eine Einwirkung der hierbei vor sich gehenden chemischen Verbindung hindeutete.

Mit Bezug auf seine Ansichten über den Vorgang in einem aufgelösten Körper, dessen Bestandtheile durch den electrischen Strom getrennt werden, hielt es Faraday für möglich, daß dieß vielleicht einen Einfluß auf polarisirtes Licht, wovon er während des electrischen Stromes durchfahren werde, ausüben könne; allein es war dabei kein Unterschied zu entdecken.

Ferner hat er zu zeigen gesucht, was auch Jedem die Erfahrung lehrt, der sich mit hydro-electrischen Versuchen beschäftigt hat, daß jeder verschiedene Verwandtschaftsgrad, um überwunden zu werden, einen ihm entsprechenden verschiedenen Intensitätsgrad des electrischen Stroms erfordert, und daß zersetzbare flüssige Körper Ströme von geringerer Intensität leiten können, als welche zu ihrer Zersetzung nöthig sind. Hierbei fragt man sich: Was wird dann aus dem Gesetz, das eine gleiche electrische Quantität in der Circulation immer glei-

che Aequivalente trennt? denn es ist klar, daß bei jeder Zersetzung, die einer bestimmten Kraft bedarf, eine gewisse Portion des Stroms übrig bleibt, welcher durch den Verwandtschaftsgrad das Gleichgewicht gehalten wird. Faraday beantwortet diese Frage damit, daß diese Quantität im Verhältniß zu der, welche bei Aufhebung der chemischen Verwandtschaft aufgehe, so gering sei, daß sie bei Versuchen über das Quantitative nicht in Rechnung komme. Aber auch ganz zugegeben, daß die Quantität des electrischen Stromes und der chemischen Zersetzung einander wirklich entsprechend sein muß, so dürfte es doch, sowohl aus dem nun Angeführten, wie aus den von mir im vorigen Jahresberichte gemachten Einwürfen, klar sein, daß jede hydro-electrische Zersetzung von solchen Nebenumständen begleitet werde, daß das gefundene quantitative Zersetzungs-Resultat unmöglich mit dem theoretischen vollkommen übereinstimmen kann.

Faraday hat ferner gezeigt, daß die Amalgamirung der Oberfläche des Zinks auf eine höchst kräftige Weise dazu beiträgt, die Wirksamkeit desselben zu erhöhen, oder, richtiger gesagt, zu vermehren, so daß zur Hervorbringung eines gleichen hydro-electrischen Stromes eine weit geringere Menge vom Zink aufgelöst wird, als wenn man gewöhnliches Zink anwendet. Die Ursache davon liegt darin, daß das Zink-Amalgam eine ebene Lage ohne Grübchen bildet, in welchem sich das Zink in dem Verhältniß, wie es auf der Oberfläche aufgelöst wird, von Innen heraus gleichförmig vertheilt; auf dem gewöhnlichen Zink dagegen, welches ein krystallinisches Gemisch von reinem Zink mit Zink-Blei, Zink-Cadmium, Arsenik-Zink und sogar mit Antimon-Zink ist, entsteht zwischen dem reineren Zink

und diesen electro-negativeren Einmischungen eine unzählige Menge kleiner hydro-electrischer Paare mit ihren einzelnen, in sich circulirenden Strömen, ohne zu dem allgemeinen hydro-electrischen Strom wesentlich beizutragen; wodurch aber das rasche Zerfressen des Zinks veranlaßt wird, und worin auch die Ursache des bekannten Umstandes liegt, daß das im Handel vorkommende Zink sich weit schneller in Säuren auflöst, als das durch Destillation von diesen negativen Körpern befreite Metall.

Er hat ferner untersucht, was man die Folgen der Ruhe der Säule nennt, so wie auch die Hemmungen, die in dem hydro-electrischen Strom entstehen, wenn man eine oder mehrere Lagen der Flüssigkeit mit nur einem der Metalle errichtet, wobei er fand, daß bei Anwendung des negativen die Hemmung mit der Anzahl der unwirksamen Paare bedeutend größer wird, als bei Anwendung des positiven Metalls. Hierbei kam er auch zu dem Resultat, daß die Länge der Flüssigkeit keinen Einfluß hat, sondern nur die durch die Metalle gemachten Unterbrechungen, und erklärt dieses aus dem chemischen Widerstande, welchen jede getrennte Wasser-Portion der Zersetzung entgegenstellt, da sich die entwickelte Quantität Wasserstoffgas mit jeder neu dazwischen gekommenen Metallscheibe multiplicirt; diese Versuche enthalten viele interessante Facta, in Betreff welcher ich aber auf die Abhandlung verweisen muß. Inzwischen scheint Faraday mit dem ganz unbekannt gewesen zu sein, was in Deutschland von Fechner und anderen Naturforschern in dieser Beziehung gethan worden ist.

Die neunte Fortsetzung *) enthält beson-

*) Poggend. Annal. XXXV. 413.

ders interessante Versuche über die durch Induction entstehenden electricischen Ströme, von welchen die magneto - electricischen Phänomene abhängen, wenn Körper sich in der Nachbarschaft eines electricischen Stroms befinden. Faraday hat dabei den Einfluß der Gestalt, Masse und Richtung bei den Körpern studirt, in welchen die electricischen Ströme durch Induction entstehen. Hinsichtlich dieser Versuche muß ich aber auf die Abhandlung verweisen, zumal, da die Resultate noch nicht mit völliger Sicherheit als allgemeine Gesetze aufgestellt werden können, und die Einrichtungen für die von ihm abgehandelten Fälle ohne Hülfe von Zeichnungen schwerlich verstanden werden können. Dieses macht ein sehr wichtiges und für seine vollständige Entwicklung schwieriges Kapitel der Electricitäts-Lehre aus.

Die zehnte Fortsetzung *) enthält Untersuchungen von mehr practischer Art; sie betreffen die beste Constructions- und Anwendungsweise electricischer Säulen. Faraday hat gefunden, daß es bei den nach Wollaston's Methode aufgebauten Säulen, nämlich mit Kupferscheiben, die doppelt so groß als die Zinkscheiben, und auf beiden Seiten um diese gebogen sind, nicht durchaus erforderlich ist, daß jedes Paar in einer Zelle für sich stehe, sondern man kann sie sehr wohl alle in einer gemeinschaftlichen Flüssigkeit stehen lassen, nur müssen die Kupferscheiben nicht mit einander in Berührung kommen. Faraday empfiehlt in dieser Hinsicht die Construction von Hare's Calorimotor, und seine Art, die Platten in die Flüssigkeit zu senken und wieder herauszuheben. Bei der Vergleichung dieser Form von electricischen Säulen mit an-

*) Poggend. Annal. XXXVI. 505.

deren, wurden Säuren von bestimmter Stärke gebraucht, die Menge des aufgelösten Zinks bestimmt, und die Stärke des electricischen Stroms mittelst seines Wasserstoffgas-Electrometers ausgemittelt. Auf diese Weise fand er, daß mit einer Batterie von 40 Paaren, deren Construction so vollkommen wie möglich war, ein Atom im Wasserstoffgas-Electrometer zersetzten Wassers einem Atome von jeder Platte aufgelösten Zinks entsprach; sobald aber die Construction der Säule weniger vollständig war, löste sich stets mehr Zink von jeder Zinkplatte auf. Als Flüssigkeit für die Batterie fand er ein Gemisch von 200 Theilen Wasser, $4\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Salpetersäure am geeignetsten. Bei der Anwendung von Salpetersäure wurde immer die kleinste Menge Zink, relativ zur Wasserstoffmenge im Electrometer, aufgelöst. Salzsäure verzehrte 2 Mal und Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Zink. In Betreff der Stärke der angewandten Säure fand er, daß die Wasserstoffmenge beinahe immer proportional damit wurde, wenigstens bei Salpetersäure und Schwefelsäure.

Außerdem enthält die Abhandlung Untersuchungen über die Gleichförmigkeit der electricischen Ladung, über den Einfluß der Reinheit des Zinks, über das abnehmende Vermögen der Platten, den Strom zu unterhalten, über neue und alte Platten, über den Abstand zwischen Zink und Kupfer, über die Verdoppelung des Kupfers, über die Anzahl und Fläche der Platten u. s. w.

Matteucci *) hat, gleich Faraday, Volta's Versuche von Theorie für gefallen erklärt, und hat dieselbe Entdeckung, wie Faraday, gemacht, daß nämlich der-
Matteucci.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 75.

selbe electriche Strom immer gleiche Atomgewichte in den verschiedenen Lösungen, durch welche er geht, trennt. Diese Entdeckung kömmt jedoch weit später, als die von Faraday, und ist auch nicht mit so genauen und detaillirten Versuchen, wie die des letzteren, unterstützt. Sie kann also, da sie überhaupt zu spät gekommen ist, um als eine neue Entdeckung zu gelten, nicht einmal als eine Bestätigung derjenigen Resultate dienen, für welche die von Faraday vorgebrachten Thatsachen nicht völlig entscheidend zu sein scheinen.

Versuche
über die Existenz der
Contacts-
Electricität.

Peltier *) hat durch einige Versuche dargelegt, daß, was man auch über den Einfluß der Contacts-Electricität auf die electriche Säule anführen möge, doch eine Contacts-Electricität existire, wie Volta zuerst gezeigt hat. Peltier hat bei verschiedentlich abgeänderten Versuchen gefunden, daß Zink in Berührung mit Kupfer unveränderlich positiv, und das Kupfer dabei unveränderlich negativ ist. Durch andere Versuche **) hat er dargethan, daß die Eigenschaft der Metalle, durch Contact electricch zu werden, tiefer in ihren ursprünglichen Characteren begründet sei. So fand er, daß ein Zinkblatt von einem positiv electricchen Körper stärker angezogen wird, als von einem negativen von gleicher Tension, und daß Platinblech umgekehrt, bei gleicher Tension, stärker von einem negativ-electricchen Körper, als von demselben Körper, wenn er positiv electricch gemacht ist, angezogen wurde.

Neuer elec-

Becquerel ***) hat einen hydro-electricchen

*) L'Institut, No. 133. p. 378.

**) A. a. O. No. 136. p. 402.

***) A. a. O. No. 135. p. 395.; No. 139. p. 2.

Apparat zu construiren gesucht, in welchem, Faraday's Behauptung zuwider, daß durch Vereinigung der Säuren mit Alkalien kein electricischer Strom entstehe, die ganze Quantität von Electricität, welche durch Sättigung der Säure mit Alkali hervorgebracht wird, in einen electricischen Strom verwandelt werden könnte. Dieses wurde auf folgende Weise ausgeführt: Ein gerades, an beiden Enden offenes, und im Innern 5 bis 6 Millimeter weites Glasrohr wurde an dem einen Ende mit einem Pfropf von Thon, der mit einer Lösung von Kochsalz und Kalihydrat zusammengeknetet war, so dicht verstopft, daß nichts durchfließen konnte, als die Röhre hierauf mit derselben Flüssigkeit gefüllt wurde, womit der Thon aufgeweicht worden war. Dieses Rohr wurde dann mit nach unten gekehrtem Pfropf in ein anderes, etwas weiteres Glasgefäß, in welchem sich concentrirte Salpetersäure befand, eingesetzt. Als nun mit einer Platinscheibe, deren Enden jedes in eine der Flüssigkeiten getaucht waren, eine leitende Verbindung zwischen der sauren und alkalischen Flüssigkeit bewirkt wurde, so entstand sogleich eine starke Entwicklung von Sauerstoffgas in der alkalischen Flüssigkeit, während die saure Flüssigkeit sich nur gelb färbte, dadurch daß salpetrige Säure erzeugt und von der Säure aufgelöst wurde. Indessen kann gegen die Theorie für die Entstehung des Stromes hier der Einwand gemacht werden, daß sie ebenfalls die Folge einer Contacts-Electricität sein könne, entstanden durch ein Metall, welches auf der einen Seite von einer Säure, und auf der anderen Seite von einem Alkali berührt wird, wobei die chemische Verbindung der Säure mit der Base an der Erregung des Stroms vielleicht keinen Theil hat. Wenn dieser Apparat so groß gemacht

tro-chemi-
scher Appa-
rat von
Becquerel.

wird, daß die Oberfläche des in die Flüssigkeiten eingesenkten Platins ein Paar Quadratdecimeter beträgt, so nimmt die Zersetzung an Quantität bedeutend zu; wenn aber das Platin auf einer Stelle unterbrochen ist, und die Leitung auf eine passende Weise mit einem äußerst feinen Metalldrath bewirkt wird, so fährt die Zersetzung wohl ungestört fort, aber in dem Drathe entsteht keine Temperatur-Erhöhung.

Aimé*) hat diesen Apparat auf folgende Weise abgeändert. Ein Glasrohr wurde in Gestalt eines U gebogen, in die untere Seite des Bogens ein Loch gemacht, dieses mit Amiant verstopft, und über diesen in beide Schenkel bis zu einer gewissen Höhe Sand gefüllt. In den einen Schenkel wurde dann verdünnte Schwefelsäure, und in den andern eine Kochsalzlösung gefüllt, und die Röhre so gestellt, daß sie, mittelst einer passenden Vorrichtung, stets gleich hoch mit der Flüssigkeit in jedem der Schenkel gefüllt gehalten wurde, in dem Maasse, wie die gemischten Flüssigkeiten unten aus der mit Amiant lose verstopften Oeffnung ausflossen. Als nun vermittelst eingesenkter Platindräthe, die an die Enden eines Multiplicator festgelöthet waren, eine leitende Verbindung hergestellt wurde, so gab die Abweichung der Magnetnadel das Vorhandensein des electrischen Stromes zu erkennen. Aimé fand dann, daß je geschwinder die Flüssigkeit aus der Oeffnung ausfloß, d. h. je mehr von beiden Flüssigkeiten in jedem Augenblick sich vermischen konnte, desto stärker die Abweichung der Nadel war. Dieser letztere Umstand spricht deutlicher, als der vor-

*) L'Institut, No. 136. p. 402.

hin angeführte Versuch, für eine Wirkung durch Verbindung der Flüssigkeiten.

Im Jahresb. 1833, p. 30., führte ich einen Ver-
such von Pfaff an, der beweisen sollte, daß, wenn ein nicht electricischer isolirter Conductor sich in der Nähe eines positiv electricischen befinde, der erstere über seine ganze Oberfläche dieselbe Electricität, welche ihn electricirte, erhalte, und nicht, wie Biot in seiner Physik angeführt habe, negative Electricität in dem dem electricisirenden zugekehrten, und positive in dem entgegengesetzten Ende. Dieser Versuch ist von Mohr *) wiederholt worden, welcher fand, daß Pfaff's Versuch zwar das von ihm angeführte Resultat gibt, wenn die Electricität stark ist; daß aber auch Biot's Angabe seine Richtigkeit habe, wenn die angewandte Electricität schwach genug ist, um sich nicht unmittelbar durch die Luft dem nicht electricirten Conductor mittheilen zu können, der dann ganz deutlich — E in dem Ende, welches dem electricirten zugekehrt ist, und + E in dem entgegengesetzten erhält. Biot's Angabe aber, daß in diesem Falle der Indifferenzpunkt mitten auf den electricirten Conductor falle, ist nicht richtig. Ein solcher findet sich wohl, und ist in Betreff seiner Lage schwer genau zu bestimmen; aber er liegt dem Minus-Ende viel näher, und um so näher, je stärker die Tension des positiv electricischen Conductors ist.

Neef **) und Jacobi ***) haben Rotir-Apparate, um parate beschrieben, durch welche man die hydro-
electriche Kette in fast unmeßbar kurzen Zwischen-
in sehr kleinen Zwischenräumen

*) Poggend. Annal. XXXVI. 221.

**) A. a. O. pag. 352.

***) A. a. O. pag. 366.

die hydro-
electriche
Kette zu öff-
nen und zu
schließen.

zeiten, z. B. 1000 Mal in einer Minute, öffnen und schließen kann. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Kupferscheiben mit Oeffnungen, die mit Holz ausgefüllt sind, welche Scheiben mit einer gewissen Geschwindigkeit an einen darüber angebrachten kupfernen Leiterstreifen. Das Rad ist mit dem einen Pole, und der Leiter mit dem andern verbunden. Wenn der Leiter über die Ausfüllung mit Holz weggeht, so ist die Leitung unterbrochen, die sich wiederherstellt, wenn er das Metall zwischen den Füllungen berührt. An Neef's Rade sind die Unterbrechungen auf der Fläche des Rades am Rande desselben angebracht, an Jacobi's Rade in den Rand eingefasst. Neef führt an, daß die Empfindung von einer gewöhnlichen Säule, wenn sie mit den Armen entladen würde, durch die häufigen Unterbrechungen, welche bei der rasch wechselnden Ausladung mittelst seines sogenannten Blitzrades entstehen, zu einem solchen Grade gesteigert werde, daß man sie nicht ertragen könne. Bei chemischen Zersetzungen bemerkt man hingegen nur die relative Verminderung, welche nach theoretischen Ansichten eine Folge der Unterbrechungen sein muß.

Electriche
Tension des
in Wasser
gestellten
Braunsteins.

Becquerel *) hat bei verschiedenen Mineralien, z. B. Braunstein, Graphit, Yenit u. a., ein ungewöhnliches Verhalten bemerkt. Stellt man z. B. ein Stück Braunstein in reines destillirtes Wasser, so daß noch ein Theil aus dem Wasser hervorragt, und in einiger Entfernung davon eine Platinscheibe, läßt nun beide stehen, je länger, um so besser, und setzt dann den oberen Theil des Braunsteins mit dem einen Ende, und das Platin mit dem an-

*) Journ. de Chim. méd. XI. 599. — Annales de Ch. et de Ph. LX. 164.

deren Ende eines electromagnetischen Multiplicators in Verbindung, so entsteht ein momentaner electriccher Strom, gleich als hätte sich allmählig eine electricche Ladung gebildet, wobei der obere Theil des Braunsteins positiv, und der des Platins negativ electricch ist. Entfernt man den Multiplicator, und läßt den Braunstein und das Platin einige Zeit in Ruhe, so sammelt sich wieder eine electricche Ladung von einer gewissen Tension, und man bekommt aufs Neue dasselbe Entladungs-Phänomen. — Becquerel hält es für sehr wahrscheinlich, daß eine Electricitäts-Anhäufung aus einer analogen Ursache hier und da im Innern der Erde vorgehen könne, und da vielleicht die Ursache kräftiger Wirkungen werde. Uebrigens betrachtet er diesen Umstand, wiewohl er selbst nicht Volta's Contacts-Theorie für die Säule begünstigt, als einen Beweis, daß Contacts-Electricität wirklich existirt, was er durch folgenden Versuch unterstützt: Gold und Platin geben mit verdünnter Salpetersäure keinen bemerkbaren Strom; läßt man sie aber einige Zeit in Ruhe, so zeigt der Multiplicator eine vorübergehende Entladung.

Zur Hervorbringung electriccher Ströme durch magnetische Kraft sind verschiedene Apparate beschrieben worden. Saxton's Apparat besteht aus einem hufeisenförmig gebogenen, an den Enden mit umsponnenem Kupferdrath bewickelten, weichen Eisen, welches in verticaler Stellung über einen horizontal gelegten, geraden, starken Magnet, dessen Pole über die Enden des Hufeisens wechselsweise wegfahren, rotirt. Watkins's Apparat ist eben so beschaffen, aber der gerade Magnet rotirt um seine Axe *).

Magneto-electricche Verhältnisse. Apparate.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 108.

Pohl's *) Apparat ist im Ganzen wie der von Pixii eingerichtet, aber mit einem veränderten Bewegungs-Apparat und bequemer Einrichtung der Gyrotrope, wodurch der entstandene electrische Strom, ohne Abwechselung der Richtung, bei Zersetzungs-Versuchen von Flüssigkeiten besser anwendbar ist. — Böttger **) hat eine Einrichtung des Ankers für einen starken Hufeisenmagnet beschrieben, womit man, bei Anlegung oder Entfernung des Ankers, mehrere Funken auf einmal ausbrechen sehen kann. Die Haupteinrichtung besteht darin, daß das eine Ende des um den Anker gewundenen Spiraldrahts mit einer kleinen, polirten, runden Scheibe, und das andere in einen Büschel von feinen Spitzen endigt, die alle in einer Ebene stehen, und gegen diese Scheibe gestellt werden. Beim Oeffnen oder Schließen geben zugleich mehrere dieser Spitzen Funken. Clarke ***) hat einen Apparat beschrieben, um damit den Armen Schläge zu ertheilen, wobei er bemerkt, daß, wenn die Messingstücke, welche man hierbei mit bloßen Händen umfaßt, und welche dann den Armen eine fortfahrende gelinde Erschütterung mittheilen, während dessen zusammengeführt werden, dieses Gefühl von Erschütterung, aus einem leicht begreiflichen Grunde, aufhört, daß man aber in dem Augenblicke, wo sie wieder von einander entfernt werden, einen bedeutend stärkeren Schlag erhält, der sich dann in das gewöhnliche gelinde Gefühl verwandelt. Ganz dasselbe hat Maison †) von einfachen magneto-electrischen Apparaten ge-

*) Poggend. Annal. XXXIV. 185. 500.

**) A. a. O. pag. 497.

***) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 169.

†) L'Institut, No. 142. p. 31.

zeigt. — Ein anderer, sehr bemerkenswerther Umstand, von Clarke *) angegeben, besteht darin, dafs, wenn man an dem einen Pol eines Electromagnets eine beliebige Anzahl beliebig zusammengelegter Stücke von weichem Eisen anbringt, diese doch in beiden Enden dieselbe Art von Magnetismus zeigen, welche der Pol, an welchem sie liegen, besitzt. Diefs geschieht nicht, wie er durch die Vorrichtung gezeigt hat, durch einen auf die Magnetnadel, womit der Versuch gemacht wird, von dem Pole ausgeübten Einflufs, weil man durch Zusammenlegung von mehreren Stücken das untersuchte in die Nähe des entgegengesetzten Pols verrücken kann. Im Ganzen dürfte der Versuch doch so zu erklären sein, dafs der entgegengesetzte M eines jeden Stückes in dem Punkte, wo es das Anliegende berührt, so vollständig neutralisirt wäre, dafs sein Einflufs auf die Magnetnadel dadurch vernichtet ist. Jedenfalls ist aber dieser Ueberschufs des einen M, welcher in der ganzen Zusammenlegung von Eisenstücken vorherrscht, sehr bemerkenswerth.

Lenz **) hat über die Gesetze, nach welchen ein Magnet auf eine ihm plötzlich genäherte oder von ihm entfernte Spirale wirkt, und über die vortheilhafteste Construction von Spiralen zu magneto-electrischen Erscheinungen, eine Untersuchung angestellt. Die Resultate, zu welchen dieselbe geführt hat, sind folgende: 1) Die electromotorische Kraft, welche ein Magnet in einer Spirale erregt, verhält sich bei gleicher Gröfse der Windungen, und bei gleicher Dicke und Materie des Draths, woraus die

Gesetze für den Einflufs der magnetischen Polarität auf eine Spirale, welche genähert oder entfernt wird.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII 422.

**) Poggend. Annal. XXXIV. 385.

Spirale gemacht worden ist, direct wie die Anzahl der Windungen. 2) Diese Kraft ist, unter Voraussetzung der eben erwähnten Umstände, dieselbe, welchen Umfang die Windungen auch haben mögen. 3) Diese Kraft ist unabhängig von der Dicke des Draths. 4) Sie ist für Dräthe, die aus verschiedenen Metallen gemacht sind, sich aber unter übrigens gleichen Umständen befinden, vollkommen gleich, welches Metall auch angewandt worden sein mag. In Rücksicht auf die Construction der Spirale haben seine Versuche Folgendes ergeben: Die electromotorische Kraft kann durch eine vermehrte Anzahl der Windungen nicht bis in's Unendliche vermehrt werden, sondern das Maximum der Kraft wird bei einer gewissen Anzahl von Windungen erreicht, welche Dicke die Dräthe auch haben mögen. Je länger der Theil des Draths ist, welcher an jedem Ende nicht spiralförmig gewunden ist, um so mehr Windungen werden zur Erreichung des Maximums erfordert. Je weiter die Zwischenräume zwischen den Windungen sind, um so weniger Windungen sind nöthig, um das Maximum zu erreichen, so wie es auch ohne allen Einfluß ist, ob der Drath unmittelbar um einen Cylinder von weichem Eisen gewunden ist, oder ob dieser erst noch von einem anderen Cylinder, um welchen die Windungen gezogen werden, umgeben ist. Das Maximum des Stroms steht außerdem in directem Verhältniß zu der Kraft des Magnets, und das Maximum ist höher für einen dicken als für einen dünnen Drath; es nimmt außerdem ab, und wird um so viel geringer, als die Windungen weiter sind, und die Spirale längere, nicht gewundene Enden hat; es nimmt aber zu, je weiter der Raum zwischen den gemachten Windungen ist.

M'Gauley *) hat versucht die electromagnetische Kraft als bewegende Kraft anzuwenden. Seine Methode ist dem Principe nach dieselbe, wie die von Botto (Jahresb. 1836, p. 43.), und besteht in einem Pendel, welcher den Electromagnet trägt, und zwischen den ungleichnamigen Polen zweier Magnete schwingt, während die Pole des Electromagneten im Berührungsmomente gewechselt werden. — Jacobi, dessen Bewegungs-Apparat im Jahresb. 1836, p. 41., angegeben wurde, hat in den Zeitungen bekannt gemacht, dafs, seitdem er sich zu dem von ihm erfundenen Apparat des amalgamirten Zinks bediene, die Bewegungsschnelligkeit fast um 50 Procent vermehrt werden könnte, und eine weit geringere Menge Zink und Salpetersäure während der Wirksamkeit des Apparats verzehrt werde. Mallet **) hat einen Electromagnet construiert, um damit Eisenfeilspähne aus Messingfeilspähnen auszuziehen; eine Arbeit, die in Werkstätten der Metallarbeiter öfters nöthig ist. Die Feilspähne rollen langsam über die Pole des Electromagneten hinweg, und während die Eisenfeilspähne festgehalten werden, fallen die Messingfeilspähne in ein untergesetztes Gefäfs. Wenn dann die Leitung unterbrochen wird, fallen die Eisenfeilspähne in ein anderes untergesetztes Gefäfs.

Electromagnete zu practischen Zwecken.

Knochenhauer ***) hat Ampère's ältere theoretische Ansichten über die magnetische Polarität einer kritischen Revision unterworfen, woraus sich deren mindere Zuverlässigkeit herausstellt. Da Ampère diese theoretischen Ansichten später selbst

Theorie der magnetischen Polarität.

*) L'Institut, No. 133. p. 380.

**) A. a. O. No. 131. p. 365.

***) Poggend. Annal. XXXIV. 481.

wesentlich umgestaltet hat, so hat er damit auch die Unzulänglichkeit der früheren bereits anerkannt.

Geschmolzenes Eisen ist nicht polarisch.

Fox *) hat gefunden, daß geschmolzenes Gusseisen keine Zeichen magnetischer Polarität besitzt, die es erst während der Abkühlung erhält. Eine geschmolzene Masse von Gusseisen aufserte nicht den mindesten Einfluß auf eine sehr empfindliche Magnetnadel, welche dagegen, wenn das Eisen erstarrt und bis zur dunklen Rothglühhitze abgekühlt worden war, auf einmal rasch und mit großer Kraft davon angezogen wurde.

Neue Art zu magnetisiren.

Aimé **) hat eine neue Art zu magnetisiren empfohlen, welche darin besteht, daß man den Stahl gleichzeitig magnetisirt und härtet. Man macht sich einen starken Electromagnet. Dann richtet man sich gerade oder gebogene, ungehärtete Stahlstangen vor, deren Enden auf die des Electromagneten als Anker passen. Diese werden glühend gemacht und glühend an die Pole des Electromagneten gesetzt, worauf man sie, während sie ansitzen, sogleich mit kaltem Wasser umgibt. Nachdem sie eine kleine Weile in das Wasser gehalten worden sind, nimmt man sie nach, einige Minuten lang fortgesetztem Einfluß des Electromagneten hinweg. Auf diese Weise erhält man eine gleich starke Polarität in dem härtesten wie in dem weniger harten Stahl.

Phänomen beim Streichen der Magnete.

Mohr ***) hat einen interessanten Umstand bemerkt, welcher statt findet, wenn man einen zum Hufeisenmagnet bestimmten Stahl mit einem andern, vorher magnetisirten streicht. Man befestigt das Hufeisen

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 388.

**) Annales de Ch. et de Ph. LVII. 442.

***) Poggend. Annal. XXXVI. 542.

eisen flach auf einen Tisch, setzt den Hufeisenmagnet senkrecht auf den Bogen, und führt ihn von da, wie gewöhnlich, gegen die Enden des Hufeisens, während ein Anker von geschmeidigem Eisen an die Füße desselben gehalten wird. Dieser Anker fängt schon an festzuhalten, wenn bei dem ersten Striche die Pole in die Nähe der Enden des gestrichenen Hufeisenstahls kommen, und er haftet nach Vollendung des ersten Strichs fest an. Wird dann noch ein Anker an den Polen des neuen Magneten applicirt, so wird auch dieser getragen; werden nun bei dem nächsten Strich die Pole des streichenden Magnets, wie gewöhnlich, aufgesetzt, so findet man den Anker mit vermehrter Kraft aphastend. Sind dann beim Streichen die Pole bis zu einem gewissen Abstand von ihren ungleichnamigen gekommen, so fällt der andere schwächer haftende Anker ab, und sind die Pole den ungleichnamigen des gestrichenen noch etwas näher gekommen, so wird der Anker von Neuem getragen. Die Ursache dieses Verhaltens ist, daß die stärkere Polarität des streichenden Magnets, in einem gewissen Abstände von den Polen des gestrichenen, einen Theil von deren polarischem Zustande neutralisirt, und näher an diesen Polen durch seinen eignen Ueberschuß an Polarität wirkt. Je stärker der gestrichene Magnet wird, um so mehr nähert sich dieser Neutralisationspunkt dem Polpunkte selbst. Wenn beide absolut gleich stark werden könnten, so würde er zuerst in diesem eintreffen; weil dieß aber nicht leicht der Fall ist, so bleibt er in einem kleinen Abstände davon. Beobachtet man dieses, und sieht, daß dieser Abstand durch neues Streichen nicht weiter verkürzt wird, so findet man, daß der gestrichene Magnet nun zum Maximum von Polarität gekommen

ist, zu welchem er durch den streichenden Magnet gebracht werden kann. Bei Mohr's Versuchen fiel der letztere Anker, bei dem ersten Strich nach seiner Anlegung an einen Hufeisenmagnet mit Fußlangen Schenkeln, $6\frac{1}{2}$ Zoll weit vom Ende ab, und haftete wieder bei $3\frac{1}{2}$ Zoll Entfernung. Bei dem 8ten Strich fiel er bei einer $1\frac{1}{2}$ Zoll weiten Entfernung ab, und haftete wieder bei $\frac{1}{2}$ Zoll. Bei den folgenden Strichen verhielt sich der Abstand ganz gleich.

Erdmagne-
tismus.
Ursache des
gelben.

Moser *) hat seine, im Jahresb. 1835, p. 65., angeführten Forschungen über die Ursache des magnetischen Zustandes der Erde fortgesetzt, und da die letzten Untersuchungen Hansteen's eine geringere Uebereinstimmung zwischen den Linien von gleicher Declination und gleicher Wärme, besonders auf der Westseite von Europa, zu zeigen schienen, als aus dem, was man davon vorher wußte, folgte, so hat Moser eine andere, auf dasselbe Prinzip sich stützende Annahme versucht, auf das Prinzip, daß die magnetische Polarität in der Temperatur der äußersten Rinde der Erde begründet sei. Diese Annahme besteht darin, daß die magnetische Vertheilung auf der Erde proportional ist dem Sinus der Breite, und daß beide Hemisphären gleiche, aber dem Anschein nach entgegengesetzte, magnetische Zustände haben. Die Berechnung, welche er hierüber anführt, hat ein sehr befriedigendes Resultat gegeben, ist aber natürlicherweise von der Beschaffenheit, daß ich im Betreff des Einzelnen auf seine Arbeit verweisen muß.

Morlet **) hat dagegen durch ein, ebenfalls

*) Poggend. Annal. XXXIV. 63 u. 271.

**) L'Institut, No. 725. p. 347.

durch mathematische Berechnungen unterstütztes Raisonnement darzulegen gesucht, dafs die magnetische Polarität der Erde nicht von thermo-electrischen Strömen in der äufsersten Rinde der Erde herrühren könne.

Im vorigen Jahresb., p. 48., führte ich das Resultat der auf dem Observatorium zu Göttingen unter der Leitung von Gaußs angestellten täglichen Beobachtungen der Magnetnadel während fünf Monate (März bis Juli) des Jahres 1834 an. Diese Betrachtungen sind fortgesetzt worden und haben folgende Resultate ergeben *):

Magnetische
Beobachtungen
zu verab-
redeten Zei-
ten.

Die Abweichung war in Mittelsahlen:		
	8 Uhr Morgens	1 Uhr Mittags
1834. August . . .	18° 38' 48",1	18° 49' 11",0
September . .	— 36 58,4	— 46 32,3
October . . .	— 37 18,4	— 44 47,2
November . .	— 37 38,4	— 43 4,3
December . .	— 37 54,8	— 41 32,7
1835. Januar	— 37 51,5	— 42 14,4

Durch die, gleichzeitig, auf mehreren verschiedenen Punkten der Erdkugel angestellten magnetischen Beobachtungen an gewissen Tagen im Jahre, welche auf v. Humboldt's Veranstaltung vor einigen Jahren begonnen wurden, sind wichtige Resultate erhalten worden. Gauß **) hat eine graphische Vergleichung der Resultate von Beobachtungen, welche am 1. April 1835 an fünf verschiedenen Stellen, nämlich zu Kopenhagen, Altona, Göttingen, Leipzig und Rom, angestellt wurden, mitgetheilt, woraus hervorgeht, dafs die Magnetnadel an allen

*) Poggend. Annal. XXXIV. 546.

**) A. a. O. XXXV. 480.

diesen Stellen in derselben Zeit dieselben Abweichungen gehabt hat; dafs aber die Gröfse dieser Abweichungen von Norden nach Süden zu abgenommen hat, so dafs sie in Kopenhagen mehrere Male gröfser gewesen waren, als zu Rom; woraus dann folgt, dafs diese Abweichungen von Einflüssen der allgemeinen Polarität der Erde bedingt sind, und sich um so viel stärker äufsern müssen, je näher die Orte den magnetischen Polen liegen.

Die von G. Fufs angefangenen magnetischen Beobachtungen in Peking (Jahresb. 1835, p. 73.) sind von Kowanko fortgesetzt, und die Resultate derselben von Kupffer *) berechnet und mitgetheilt worden. Am 11. Dec. 1831 hatte die Nadel $2^{\circ} 3' 53''$ westliche Abweichung, am 11. März 1832 hatte sich diese vermehrt bis auf $2^{\circ} 15' 42''$; der Unterschied ist also 12' westlich. Während derselben Zeit hatte sich die Abweichung der Magnetnadel in Europa 3' nach Osten gezogen.

Kupffer **) fand am 5. August 1832 zu Nertschinsk die Neigung der Magnetnadel $63^{\circ} 33' 4''$, und ihre Abweichung $4^{\circ} 14' 15''$ westlich.

Derselbe Naturforscher ***) hat ferner die von Reinike im Jahre 1830 zu Archangelsk angestellten Versuche über die täglichen Variationen der Magnetnadel mitgetheilt. Diese Variationen waren ziemlich grofs und unregelmäfsig, und der Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Abweichung ging bis zu $54^{\circ} 40''$. Die Declination der Nadel war übrigens ungefähr 2° westlich, ihre Neigung $73^{\circ} 57' 5''$. Die Intensität war 1,0345.

*) Poggend. Annal. XXXIV. 53.

**) A. a. O. pag. 58.

***) A. a. O. pag. 58.

Russel *) hat über die Bewegung fester Körper auf Flüssigkeiten, die sich in so vielen Fällen den theoretischen Voraussetzungen entgegen verhält, Versuche angestellt. Die Anomalien sind jedoch öfters ganz einfachen Gesetzen unterworfen, wiewohl deren Auffindung nicht so leicht ist. Für die Bewegung der Körper auf der Oberfläche von Flüssigkeiten gelten z. B. zwei Nebenumstände: der eine, daß der schwimmende Körper, mit einer gewissen Schnelligkeit geführt, sich auf der Flüssigkeit im Verhältniß seiner Schnelligkeit höher hebt, und der andere, daß der Widerstand der Flüssigkeit eine Function der Schnelligkeit und einer, durch die Flüssigkeit hervorgetriebenen Welle ist, nach dem von Lagrange aufgestellten Gesetz. Diese beiden Umstände umfassen alle anomale Facta, und führen zu folgenden Resultaten:

*Allgemeine
physikalische
Verhältnisse.
Hydraulische
Versuche von
Russel.*

1. Der Widerstand der Flüssigkeit gegen einen schwimmenden Körper wächst in dem Verhältniß, in welchem sich die Bewegungs-Geschwindigkeit des Körpers der Geschwindigkeit der Welle nähert, und erreicht sein Maximum, wenn diese beiden gleich sind.

2. Wenn die Geschwindigkeit des Körpers die der Welle übersteigt, so wird die Bewegung des ersteren bedeutend erleichtert. Der Körper wird von dem Gipfel der Welle in einer Stellung getragen, welche eine von denen sein kann, die ein beständiges Gleichgewicht ausmachen, und diese Wirkung ist so, daß bei einer Schnelligkeit von 9 englischen Meilen in einer Stunde der Widerstand geringer ist, als bei einer Schnelligkeit von 6 Meilen, und bei Bewegung der Wellen in der Bewegungsrichtung des Körpers.

1) L'Institut, No. 130. p. 359.

3. Die Bewegungs-Geschwindigkeit der Wellen ist unabhängig von der Breite der Flüssigkeit, und variirt nur wie die Quadratwurzel ihrer Tiefe.

4. Für jeden schiffbaren Wasserzug gibt es eine gewisse Schnelligkeit, mit welcher man leichter gegen den Strom, als mit demselben gehen kann. Wenn z. B. in einem 4 Fufs tiefen Fluß der Strom eine englische Meile in einer Stunde geht, so setzt er einen geringeren Widerstand bei einer Geschwindigkeit des Schiffs von 8 Meilen in der Stunde entgegen, als wenn dieses mit derselben Geschwindigkeit mit dem Strom geht.

5. Schiffe können auf der Höhe der Wellen mit einer Schnelligkeit von 20 bis 30 engl. Meilen in einer Stunde bewegt werden.

Messung von
hohem Druck.

Forbes *) schlägt zur Messung eines hohen Drucks die Zusammendrückbarkeit des Wassers vor, in einem ähnlichen Instrumente, wie es Oersted bei seinem bekannten Versuche, die Zusammendrückbarkeit des Wassers zu beweisen, anwandte. Es nimmt wenig Raum ein, und übertrifft für hohen Druck sowohl die Anwendung der Luft, als auch einer Quecksilbersäule, dadurch, daß es leicht angewandt und beliebig empfindlich gemacht werden kann.

Höhenmes-
sung mit dem
Barometer.

Die Höhenmessung mit dem Barometer ist bekanntlich den Einflüssen von Veränderungen in dem Druck, der Temperatur u. s. w. der Atmosphäre unterworfen, welche das Resultat mehr oder weniger unsicher machen, und welche man, so viel es thunlich ist, zu vermeiden sucht. Bessel **) hat diese Verhältnisse zum Gegenstande einer Prüfung gemacht, und dieser Art von Höhenmessung durch

*) Ed. N. Phil. Journ. XIX. 36.

**) Poggend. Annal. XXXVI. 187.

eine schärfere Bestimmung des Werths jener Nebenumstände mehr Sicherheit zu geben gesucht; ich kann jedoch nur auf diese verdienstvolle Arbeit hinweisen, da sie eine abgekürzte Darstellung nicht gestattet.

Weber *) hat die Elasticität einfacher seidener Fäden, welche bei so vielen physikalischen Versuchen als Aufhängemittel ohne Torsion gebraucht werden, untersucht, und dadurch der Wissenschaft einen nicht unwichtigen Dienst geleistet. Er hat gefunden, daß diese Fäden so stark sind, daß sie durch ihr eignes Gewicht nicht eher abgerissen werden, als bis sie eine Länge von 27414 Meter (etwas mehr als eine schwedische Meile) erhalten haben; dabei nehmen sie, bevor sie abreißen, $\frac{1}{4}$ an Länge zu, wovon $\frac{1}{4}$ die Folge ihrer Elasticität ist, und zurückgeht, wenn die Anspannung aufhört. Die seidenen Fäden haben 3 Ausdehnungs-Momente. Das erste ist eine bleibende Verlängerung, welche an den Fäden nicht wieder zurückgeht, und welche, bevor man Versuche macht, beseitigt werden muß, was man am besten auf die Weise erreicht, daß man an den Faden ein großes Gewicht hängt, welches er eben noch zu tragen vermag, und untersucht, ob er nach ein Paar Stunden sich noch verlängert. Dieses kann noch einmal wiederholt werden, bis der Faden aufhört, bleibend verlängert zu werden. Das andere ist die Folge seiner Elasticität, und geht, wenn die Anspannung nachläßt, so gleich wieder zurück. Das dritte Ausdehnungs-Moment geht sehr langsam wieder zurück, nachdem die Wirkung der Elasticität beschlossen ist. Dieses, welches wohl auch eine Folge der Elasticität

Bestimmung
der Elasticität
von seidenen
Fäden.

*) Poggend. Annal. XXXIV. 247.

ist, kann anders leicht mit dem zuerst erwähnten verwechselt werden. Diese langsamere Zusammenziehung, welche ihre entsprechende Ausdehnung während der Anspannung hat, geschieht nach einem bestimmten Gesetz, welches so ausgedrückt werden kann: Die Verlängerung, oder Verkürzung, welche, von einem gewissen Augenblicke an gerechnet, noch erwartet werden kann, ist umgekehrt proportional der Zeit, welche von einem bestimmten Zeit-Moment bis zu diesem Augenblick verflossen ist, welches Gesetz durch die Versuche vollkommen bestätigt wurde.

Ueber
Dampfbil-
dung in
Salzlösungen.

Die im letzten Jahresb., p. 72., erwähnten Versuche von Rudberg, bei welchen die Dämpfe, die sich von einer Salzlösung bildeten, welche bei einer $+100^{\circ}$ bedeutend übersteigenden Temperatur kochten, und zwar in einem Gefäße, worin kein vermehrter Druck entstehen konnte, keine höhere Temperatur hatten als $+100^{\circ}$, hat Prechtl mit der Annahme zu erklären versucht, daß hierbei nothwendig dasselbe vorgehen müsse, als wenn ein durch Einschließung bis zur Temperatur der kochenden Flüssigkeit erhitzter und dadurch einem Druck ausgesetzter Dampf in die Luft gelassen werde, und das Gleichgewicht in dem Druck mit der Luft wiedererhalte. Von da gelangt er, zufolge der bekannten Dalton'schen Regeln, daß die Tension aller flüchtigen Flüssigkeiten bei einer gleichen Anzahl von Graden unter oder über ihrem Siedepunkt dieselbe ist, zu dem Schluß, daß auch das von einer solchen verdunstenden Salzlösung aufsteigende Wassergas eine so weit unter die der Flüssigkeit fallende Temperatur haben müsse, als ihr Kochpunkt über $+100^{\circ}$ liege. Poggendorff *) hat gezeigt,

*) Poggend. Annal. XXXV. 198. 620.

dafs diese Erklärung hier nicht zulässig ist. Hier fragt es sich nämlich, wie kann das Wassergas, welches sich aus den unteren Schichten einer Salzlösung bildet, die z. B. bei $+130^{\circ}$ kocht, und da nothwendig die Temperatur der Flüssigkeit haben mufs, um 30° abgekühlt werden, nachdem es eine mehr oder weniger hohe Flüssigkeitsschicht durchstrichen hat, und in den Raum über der Oberfläche derselben gelangt, wo kein anderer, als der gewöhnliche Luftdruck existirt. Da es ungereimt wäre, anzunehmen, dafs das Wassergas nicht von der Flüssigkeit erhitzt werde, gleichwie alle übrigen damit in Berührung befindlichen Körper, so mufs man die Ursache seiner Abkühlung im Gefäfse aufsuchen. Von allen Gründen hierzu, auf welche unsere Vermuthung fallen kann, scheint mir, wenigstens für gegenwärtig, keiner wahrscheinlicher, als der, dafs, wenn die Flüssigkeit auch nicht bei einer niedrigeren Temperatur als $+130^{\circ}$ kocht, sie doch schon bei noch niedrigeren Graden verdunstet, und dafs Wassergas von allen Temperaturen zwischen $+100^{\circ}$ und dem Kochpunkte der Flüssigkeit, durch diese höhere Temperatur, wie eine fremde Gasart die Abdunstung befördert, und also in seiner Berührungsfläche mit der Flüssigkeit bei dem Aufsteigen und bei dem Zerspringen der Blase, und deren Ausbreitung auf der Oberfläche, eine Abdunstung darin verursacht, bis sich die Temperatur zum Minimum gesenkt hat, und das Gas durch anderes nachfolgendes Wassergas aus der Berührung mit der wärmeren Flüssigkeit vertrieben wird.

Quenstedt *) hat zur Darstellung und Entwicklung von Krystallisations-Verhältnissen eine

Krystall-
Lehre.

*) Poggend. Annal. XXXIV. 503. 651. — XXXVI. 245.

Projections-Methode mitgetheilt. Da diese Arbeit keinen Auszug gestattet, so muß ich auf die Abhandlung verweisen.

N a u m a n n *) hat über die Zurückführung hexagonaler Krystallgestalten auf drei rechtwinkliche Axen eine Abhandlung mitgetheilt, die eben so wenig einen allgemein falschen Auszug erlaubt.

Craig **) hat einen Versuch beschrieben, die Winkel von microscopischen Krystallen von so geringer Dimension zu messen, daß ihre Länge nicht mehr als 4 bis 5 Millionentheile von einem Zoll beträgt. Die Messung geschieht mit einem in dem zusammengesetzten Microscope angebrachten Haarkreuz, in dessen Mittelpunkt der Winkel des Krystalls geführt werden muß. Das Microscop kann hierauf um seine Axe gedreht werden, so daß dasselbe Haar zuerst an der einen Seite des Winkels, und dann an der anderen liegt. Mittelst eines am Microscop befestigten Nonius, welcher gegen einen getheilten Kreis gleitet, kann der Grad gemessen werden.

Endosmose.

Dutrochet ***) hat einige sehr merkwürdige Fälle des Phänomens angeführt, welches er Endosmose nennt, und welches darin besteht, daß zwei Flüssigkeiten, welche auf den beiden Seiten einer dünnen porösen Membran liegen, ungleich schnell durch dieselbe hindurchgehen. Diese neuen That-sachen scheinen darzuthun, daß das Phänomen nicht eine so einfache Cappillaritäts-Erscheinung ist, wie aus der mathematisch-physikalischen Erklärung folgen würde, die Poisson (Jahresb. 1829, p. 69.)

*) Poggend. Annal. XXXV. 363.

**) Edinb. N. Phil. Journ. XIX. 306.

***) L'Institut, No. 128. p. 339.

davon gegeben hat. Bindet man eine an beiden Enden offene verticale Glasröhre unten mit feuchter Blase zu, gießt dann eine Flüssigkeit hinein, und stellt sie in ein anderes Glas, welches eine andere Flüssigkeit, z. B. reines Wasser, enthält, aber so, daß das Niveau beider Flüssigkeiten gleich ist, so senkt sich oder erhöht sich bekanntlich die Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre zufolge der Art ungleichen Durchgangs durch die Membran, welche die von Dutrochet Endosmose und Exosmose genannte Erscheinung ausmacht; aber beide Flüssigkeiten durchwandern die Membran, obwohl in ungleichen relativen Verhältnissen. Gießt man Salzsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure in das Rohr, und reines Wasser in das Glas, so steigt die Flüssigkeit in dem Rohre, weil ein größeres Volumen Wasser durch die Blase in die Röhre geht, als in derselben Zeit von der Säure aus derselben durch die Blase dringt, und dieses geschieht um so schneller, je stärker die angewandten Säuren sind. Mit Wasser verdünnte Schwefelsäure scheint einem solchen Durchgange nicht unterworfen zu sein, indem sich bei ihr die Niveaus gleich hoch erhalten, wenn sie von Anfang an gleich waren, oder der höhere sinkt, wenn man sie ungleich gestellt hatte, wobei es gleichgültig ist, ob das Niveau der Säure, oder das des Wassers höher war. Hier scheint das Phänomen eine einfache Filtration zu sein. Mit Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure ist das Verhalten umgekehrt, und die Lösung der Oxalsäure geht durch die Blase zum Wasser mit einer ganz unerwarteten Schnelligkeit. Ist das Wasser in der Röhre, und die Lösung der Oxalsäure in dem Glase, so fängt die Flüssigkeit in der Röhre sogleich an zu steigen. Wendet man dagegen die Membran wie

ein Filtrum an, d. h. ohne dafs eine Flüssigkeit die Unterseite desselben berührt, so filtrirt reines Wasser bedeutend schneller hindurch, als eine Lösung von Oxalsäure. Dutrochet fand ferner, dafs, wenn bei $+25^{\circ}$ die Lösung von Weinsäure oder Citronensäure ein spec. Gew. von 1,05 hatte, alle Phänomene von Endosmose aufgehoben waren, dafs sie aber, wenn ihr spec. Gew. niedrigerer war, sie durch die Blase zum Wasser ging, und, wenn ihr spec. Gew. höher als 1,05 war, das Wasser durch die Blase zu ihr ging, gleich wie die Mineralsäuren. Wendet man auf beiden Seiten der Blase die Lösungen dieser beiden Säuren an, von denen die eine ein gröfseres, und die andere ein niedrigeres spec. Gew. hat, so erfolgt das Phänomen der Endosmose noch schneller, als mit blofsem Wasser, so dafs die schwächere Lösung schneller als reines Wasser zu der stärkeren übergeht. Eine Erniedrigung der Temperatur beschleunigt diese Wanderung, gleich wie es aus Gerard's Versuchen bekannt ist, dafs eine Lösung von 1 Theil Salpetersäure in 3 Theilen Wasser durch ein haarfeines Rohr schneller als reines Wasser durchfliefst, wenn die Temperatur unter $+10^{\circ}$ ist, aber langsamer, wenn sie darüber ist. Dafs bei der Oxalsäure kein solcher Punkt von Neutralität für Endosmose entdeckt werden kann, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dafs sie sich nicht in so grofser Menge in Wasser auflöst, als dafs eine Lösung derselben hinreichend stark dazu erhalten werden kann. Eine Lösung von Phosphorsäure, deren spec. Gew. 1,085 ist, verhält sich eine Weile den schwächeren Lösungen von Citronensäure und Weinsäure gleich, aber ihr Verhalten kehrt sich bald um. Dutrochet fügt hinzu, dafs das nun Angeführte blofs für Membranen thierischen

Ursprungs gelte, überhaupt aber nicht für Membranen vegetabilischer oder unorganischer Natur, wie z. B. dünne Blätter von Töpfermasse oder Schiefer, bei denen das gewöhnliche Verhalten der Wanderung dünnerer Flüssigkeiten zu den concentrirteren auch mit diesen Säuren statt finde.

Ueber dieses Phänomen sind sehr interessante Versuche von Jerichau *) angestellt worden. Um zu beweisen, daß dieses Phänomen auch der unorganischen Capillarität angehöre, hat er einen neuen und hübschen Ausweg ausgedacht. Er verschloß ein gebogenes Glasrohr von $1\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser hermetisch an dem einen Ende, goß in dasselbe eine Lösung von Zucker, auf diese einen Tropfen Quecksilber, welcher, vermöge seiner Attraction zum Glase, auf der Zuckerlösung wie ein Deckel liegen blieb, und an dem Glase um sich eine Art von ringförmigem, äußerst dünnem Raum von 0,7 Linien Länge bildete, welcher hier die Porosität vorstellte; oben darauf wurde reines Wasser gegossen. Wenn dann die Röhre so geneigt wurde, daß das Quecksilber seine Lage ändern konnte, ohne der Schwerkraft zu folgen, so veränderte es vermöge der Endosmose allmählig seine Lage, und gab dadurch zu erkennen, daß das Volum der Zuckerlösung vermehrt worden war. Hier war es also nicht das Niveau der Flüssigkeiten, welches durch die Endosmose verändert wurde, sondern das Quecksilber, welches weiter vorrückte im Verhältniß, als mehr Flüssigkeit auf einer der Seiten eindrang. Das Phänomen war immer constant, es mochte das Wasser oder die Zuckerlösung in dem geschlossenen Ende enthalten sein, und immer fand sich zugleich, daß

*) Poggend. Annal. XXXIV. 613.

Zucker auf die andere Seite zum Wasser gegangen war. Als er hierauf seinen Versuch auf die gewöhnliche Weise mit nasser Blase anstellte, so wurde auf der einen Seite eine Lösung von Zucker, und auf der anderen eine Lösung von Gummi angewandt, beide von gleichem spec. Gew., was er dadurch sichtbar machte, daß Stückchen von demselben Bernstein sich in beiden suspendirt erhielten, ohne weder in die Höhe zu steigen, noch unterzusinken. Die Gummilösung wanderte dann im größeren Verhältniß zu der Zuckerlösung, als diese zu jener; aber der Bernstein sank in der Zuckerlösung unter, und stieg in der Gummilösung in die Höhe, zum Beweise, daß bei dieser Auswechslung nicht die ganze Lösung wanderte, sondern daß die Membran eine Trennung der Bestandtheile verursacht habe, in der Art, daß durch die Membran eine verdünntere Lösung durchging, als vor derselben zurückblieb. Dieses Verhalten gibt auf eine interessante Weise den Schlüssel zur Erklärung des von De Saussure beobachteten Phänomens, daß Pflanzen, welche in Wasser gestellt werden, worin Salze aufgelöst enthalten sind, die Salzlösung nicht unverändert aufsaugen, sondern gewöhnlich viel mehr Wasser und weniger Salz, als im Verhältniß zum Gehalt der Lösung steht, und daß in dem Darmkanal bei Menschen gewisse Salze absorhirt, und andere, in derselben Flüssigkeit gelöste Salze, größtentheils nicht aufgenommen, aus dem Körper wieder ausgeführt werden; ein Verhalten, welches unsere Verwunderung erregte, da wir keine Grundursache dieser Art von Auswahl einsehen konnten.

Im Uebrigen hat Jerichau gezeigt, daß Dutrochet's ältere Erklärung, daß diese Flüssigkeiten durch die Membranen in demselben relativen

Verhältnisse gehen, in welchem sie von gleich weiten Capillarröhren gehoben werden, was Dutrochet selbst später für weniger zuverlässig erklärte, zwar in vielen Fällen sich bestätigte, in anderen aber auch nicht. Wenn er statt der Membran frische Blätter von Pflanzen anwandte, so wurde dadurch kein Phänomen von Endosmose hervorgebracht.

Bekanntlich haben D'Arcet, Boussingault, Organische
Substanzen in
der Luft. Chevallier u. m. A. Methoden aufzufinden gesucht, um geringe Menge fremder Einmischungen, welche oft in der Luft enthalten und durch Verdunstung von der Erde, von Pflanzen, Menschen und Thieren hineingekommen sind, nachzuweisen. Boussingault's Versuche, die Menge derselben durch Verbrennung zu bestimmen, ist im vorigen Jahresb., p. 186., mitgetheilt worden.

Boussingault *) hat ferner versucht, auch den Kohlenstoffgehalt der verdunsteten organischen Substanz in der Luft auf die Weise zu bestimmen, daß er die Luft zuerst durch eine Substanz trieb, von welcher ihr Kohlensäuregasgehalt absorbirt wurde, hierauf durch ein glühendes Porcellanrohr, worin der Kohlenstoffgehalt der organischen Materien auf Kosten der Luft in Kohlensäure verwandelt werden mußte, und hierauf durch Barytwasser, wovon die Kohlensäure absorbirt und kohlensaurer Baryt gefällt wurde; diesen kohlensauen Baryt verwandelte er dann in schwefelsauren, bestimmte das Gewicht von diesem, und berechnete daraus den Kohlenstoffgehalt. In einem Versuche wurden 205 Liter von Kohlensäure befreiter Luft durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben; diese gaben 0,685

*) Poggend. Annal. XXXVI. 456.

schwefelsauren Baryt, welche 0,130 Gramm Kohlensäuregas oder 0,081 Gramm Kohlenstoff entsprechen. Die dazu angewandte Luft war aus der Atmosphäre der Stadt Lyon, welche also 12 Hunderttausendtheile ihres Gewichts Kohlenstoff, als Bestandtheil von darin verflüchtigten organischen Substanzen, enthielt. Boussingault scheint indessen eher zu glauben, daß dieser Kohlenstoff in der Luft in Gestalt von Kohlenwasserstoff enthalten sei, was mir nicht die wahrscheinlichste Ansicht zu sein scheint.

Vogel *) hat auf eine andere Weise die Gegenwart organischer Substanzen nachzuweisen gesucht. Nach beendigter Vorlesung in seinem Auditorium liefs er mehrere Gefäße mit Frostmischungen hineinsetzen, auf welche die in der Luft verdunsteten Substanzen nebst Wasser verdichtet wurden, welches letztere zu Eis fror. Dieses wurde dann durch Schmelzen gesammelt und untersucht, enthielt aber kein Ammoniak. Ein Theil des Wassers wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, welches weder gefällt, noch dunkelroth gefärbt wurde; diese Flüssigkeit aber wurde im Sonnenlicht zuerst roth und setzte ein schwarzes Pulver ab, welches, gesammelt und erhitzt, wie angebrannte Thierstoffe roth und metallisches Silber als Rückstand gab; ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde sich selbst überlassen, wobei sie allmählig trübe wurde und Flocken einer organischen Substanz absetzte, während sie einen fauligen Geruch annahm.

Verbren-

Mallet **) hat ein interessantes Phänomen beschrieben.

*) Journ. für pract. Chemie, IV. 239.

**) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 404.

schrieben, welches entsteht, wenn man an einen sogenannten Argandschen Gaslicht-Brenner ein an beiden Enden offenes, entweder cylindrisches oder etwas konisches Rohr so applicirt, daß die eine Oeffnung ein wenig in die innere Oeffnung von jenem geht; wobei der Luftstrom die Flamme in die Röhre einzieht, so daß sie sich zwischen dem Brenner und dem Rohre einbiegt, um hierauf den Verbrennungs-Luftstrom oben durch das Rohr gehen zu lassen. Nimmt man dagegen ein Rohr, welches $\frac{3}{4}$ Zoll größer ist, als der Durchmesser des äußeren Cirkels des Brenners, und hält es concentrisch darüber, so entsteht derselbe Ton, wie von der chemischen Harmonica, und wird mit einem Kupferrohre von 18 Zoll Länge so stark, daß man ihn kaum ertragen kann.

nungs-Erscheinung.

In einer Abhandlung über den Molecular-Zustand der Körper hat Persoz *) verschiedene Schwierigkeiten herauszustellen gesucht, welche, nach seiner Art die Sache zu betrachten, bei der Vorstellung über die Zusammensetzung der Körper aus einfachen untheilbaren Atomen sich darbieten, und woraus verschiedene, den Zusammensetzungen angehörige Phänomene nicht genügend hergeleitet werden könnten. Er macht sich dieselbe Vorstellung über die Körper, wie Ampère (p. 2.), denkt sie sich also zusammengesetzt aus Molecülen, die ihrer Seits wieder entstehen durch Vereinigung von einfachen Atomen. Festhaltend an dem Umstande, daß in den Basen die Sättigungs-Capacität gewöhnlich durch ihren Sauerstoffgehalt bestimmt werde, nicht aber auf gleiche Weise bei den Säuren, bei denen

Ueber den Molecular-Zustand der Körper.

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 113.

die Sättigungs-Capacität $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ u. s. w. von ihrem Sauerstoffgehalt beträgt, mit der es sich jedoch seiner Ansicht zufolge eben so verhalten mußte, wie bei den Basen, hat er sich eine, über die Zusammensetzungsweise der Letzteren, und auch auf andere Körper anwendbare neue Vorstellung gebildet, zufolge welcher sie bestehen aus 1 Atom Sauerstoff und einem Molecül eines anderen Körpers, z. B. Schwefelsäure aus 1 Molecül schwefliger Säure \ddot{S} und 1 Atom Sauerstoff; Unterschwefelsäure aus 2 Molecülen \ddot{S} mit 1 Atom Sauerstoff; Kohlensäure aus 1 Molecül Kohlenoxyd und 1 Atom Sauerstoff u. s. w., wodurch sich ein Grund für die bestimmte Volumen-Verminderung ergebe, welche bei gasförmigen Verbindungen statt findet. Im Uebrigen verweise ich auf diese mit Scharfsinn und Sachkenntnis durchgeführte Abhandlung, und wiewohl ich nicht glaube, daß sie uns einer wichtigeren Kenntniß von dem Innern der Zusammensetzung um nur einen Schritt näher geführt habe, so kann doch, wenn uns einmal ein solcher Schritt gelingen wird, dies nicht anders geschehen, als durch Vergleichung von verschiedenen versuchten Vorstellungsweisen, unter denen wohl zuletzt eine solche bestimmte Vorzüge besitzt, daß sie vorzugsweise angenommen werden kann.

*Metalloide
und ihre
binären Ver-
bindungen.
Wasserstoff-
superoxyd.*

Kirchner *) hat eine Methode zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds beschrieben, welche aber wenig glaubwürdig zu sein scheint. Er firniste inwendig eine Ochsenblase, goß, als der Firnis trocken geworden war, 3 Unzen Wasser hinein, füllte sie dann mit Chlorgas, verschloß die Oeff-

*) Büchner's Repert. 2te Reihe, III. 327.

nung derselben, und stellte sie an einen dunklen Ort. Nach einigen Tagen war das Chlorgas absorbirt. Die Flüssigkeit wurde dann ausgegossen, durch reines Leinen filtrirt, und nun zuerst mit schwefelsaurem Silber und dann mit Barytwasser genau ausgefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf wieder in die Blase gegossen, mit wenig Salzsäure versetzt, um darin das Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, und die Blase, wie zuvor, mit Chlorgas gefüllt und bis zur Absorption des Gases, welche nun länger dauerte, stehen gelassen. Nachdem dieses erfolgt war, hatte die Flüssigkeit ungefähr ihr 150faches Volumen Chlorgas absorbirt. Sie wurde nun wie zuvor behandelt, aber mit der Vorsicht, daß sie am Ende eine geringe Menge von Schwefelsäure enthielt, worauf sie, nach Verdunstung im luftleeren Raume, ein concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd von demselben spec. Gew., wie das nach Thénard's Vorschrift bereitete, lieferte. — Bei diesem Versuche findet man jedoch nicht angegeben, ob das Wasserstoffsuperoxyd ganz frei von Chlorsäure war. Es ist ganz klar, daß dieser Versuch weit besser in einem Glasgefäße angestellt werden kann, wodurch die Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds vielleicht leichter gemacht werden könnte, als sie es bei Anwendung von Bariumsperoxyd ist. Wäre Kirchner's Beobachtung völlig richtig, so würde daraus folgen, daß Chlor und Wasser sich nicht in Chlorsäure und Salzsäure verwandeln, sondern daß der Wasserstoff zwischen Chlor- und Sauerstoff so getheilt würde, daß 2 Atome Wasser und 1 Doppelatom Chlor sich genau einander zu 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd und 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure zersetzen.

Wassergas
wird aus der
Luft vorzugs-
weise auf ne-
gativ-electri-
schen Kör-
pern verdich-
tet.

v. Bonsdorff *) hat gefunden, daß wenn man in eine mit Wassergas gesättigte Luft z. B. Zink und Kupfer in Berührung mit einander stellt, und die Temperatur erniedrigt, damit sich das Wasser aus der Luft absetze, dieses sich nur auf das Kupfer niederschlage, und das Zink trocken bleibe. Nimmt man Silber und Kupfer, so bekleidet sich das Silber mit Thau, und das Kupfer bleibt trocken, zum Beweis, daß es nicht das Metall ist, welches die Absetzung des Thaues einem derselben bestimmt, sondern ihr electricischer Zustand. Es ist dies ein so empfindliches Reagens für eine electricische Tension, daß, als Zink auf Glas gestellt und in einem kleinen Abstände mit einem Ringe von oxydirtem Blei umgeben wurde, sich das Zink stets trocken erhielt, und das Blei nur allein mit Thau benetzt wurde.

Stickstoff.
Reagens für
Stickgas und
Salpeter-
säure.

Desbassayns de Richemont **) hat für Stickgas ein Reagens entdeckt, welches bis jetzt gänzlich fehlte. Man war bis jetzt nur darauf beschränkt, das für Stickgas zu halten, was sich zufolge verschiedener Versuche nicht als eine andere beständige Gasart zu erkennen gab. Dieses Reagens beruht auf Folgendem: Ein Gemische von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure färbt sich mit Stickoxydgas rosenroth, oder, nach der Menge, selbst purpurfarben, und die Quantität von Stickoxydgas, wodurch sich jenes Gemische bemerkbar rosenroth färbt, ist so äußerst gering, daß es gewiß kein empfind-

*) In einer der Akademie d. W. eingereichten Abhandlung, welche in den Vet. Acad. Handl. des gegenwärtigen Jahres abgedruckt werden wird.

**) Journ. für pract. Chemie, V. 207.

licheres Reagens für dieses Gas gibt. Will man nun die Gegenwart von Salpetersäure in einer Flüssigkeit entdecken, so nimmt man einige Grammen concentrirter Schwefelsäure, welche vollkommen frei von Salpetersäure sein muß, tropft in diese die zu prüfende Flüssigkeit, von der man, im Fall sie sehr wenig Salpetersäure oder eines ihrer Salze enthält, bis zu $\frac{3}{4}$ vom Volum der Schwefelsäure zusetzen kann. Nachdem das Gemische erkaltet ist, tropft man in dasselbe eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol, bis sich die Farbe ihrem Maximum genähert hat. Das Oxydulsalz reducirt dabei zuerst die Salpetersäure zu Stickoxydgas, und verwandelt sich in Oxydsalz. Das Oxydulsalz, welches dann noch hinzukommt, bewirkt die Reaction. Diese ist so erkennbar, daß 1 Theil Salpetersäure in 24000 Theilen Flüssigkeit noch eine deutliche Farbe gibt, und übertrifft daher die bis jetzt gekannten Reagentien für Salpetersäure. Dabei verdient es bemerkt zu werden, daß salpêtrige Säure, so wie deren Salze, schon beim ersten hinzugefügten Tropfen des schwefelsauren Eisenoxyduls diese Reaction hervorbringen. Um sich nun dieser Reaction zur Erkennung von Stickgas zu bedienen, mischt man das Gas, welches man für Stickgas hält, mit Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, auf die Weise, daß man gleiche Volumen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas über Quecksilber in ein Wasserstoffgas-Eudiometer bringt, und ihnen dann $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volumens von dem zu prüfenden Gas zufügt, worauf das Gasgemische durch einen electrischen Funken verpufft wird. Dabei entsteht dann auf der inneren Seite des Eudiometers ein geringer Beschlag von Feuchtigkeit, worin Salpetersäure enthalten ist, wenn das Gas Stickgas war. Diese wird dann aus dem entleerten Eudiometer mit

Schwefelsäure ausgespült, zu welcher hierauf einige Tropfen von schwefelsaurer Eisenoxydullösung gesetzt werden. Inzwischen hat dieses Reaktionsmittel einen Fehler, welcher darin besteht, daß es höchst schwierig ist, sowohl das Wasserstoffgas als Sauerstoffgas so frei von atmosphärischer Luft zu bekommen, um mit völliger Zuversicht annehmen zu können, daß die gebildete Salpetersäure nicht davon herrühre. Wenigstens muß man vorher das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas allein erst abbrennen, um sich zu überzeugen, daß sie keine Salpetersäure geben, von welcher Vorsichtsmaafsregel und deren Nothwendigkeit Desbassayns nichts erwähnt. Er vermuthet, daß ein Instrument eingerichtet werden könnte, um mittelst dieses Reagens die Reinheit von salpetersaurem Kali und Natron zu prüfen; was aber sehr complicirt werden dürfte. Die Angabe, daß schwefelsaures Eisenoxydul von concentrirter Schwefelsäure mit schwacher Rosafarbe aufgelöst werde, scheint der Anwendung einer Schwefelsäure zugeschrieben werden zu müssen, welche bei ihrer Bereitung einen geringen Gehalt an Salpetersäure bekommen hat. Ferner führt er an *), daß, wenn man auf die gewöhnliche Weise mit verdünnten Lösungen die Prüfung auf die Gegenwart von Salpetersäure mittelst der braunen Farbe, welche durch Stickoxydgas hervorgebracht wird, anstellt, eine so schwache Färbung, daß das Resultat zweideutig bleibt, durch Zumischung von vieler concentrirter Schwefelsäure, zu einer deutlichen Rosafarbe gebracht werden könne.

Schwefel.

W. Gregory **) hat gefunden, daß bei der

*) L'Institut, No. 131. p. 364.

**) Journ. de Pharm. XXI. 315.

Absorption von trockenem Ammoniakgas durch Chlorschwefel Salmiak, Stickgas und abgeschiedener Schwefel entstehen; dafs aber andere Reactionen erhalten werden, wenn man Chlorschwefel in flüssiges Ammoniak, wenn dieses auch schwach ist, eintropft. Das Gemische erwärmt sich, es bildet sich schweflige Säure, und es setzt sich eine zähe Substanz daraus ab, welche in der Wärme roth aussieht, aber beim Abkühlen gelb und spröde wird. Diese Substanz scheint ein mechanisches Gemenge von Schwefel und einer anderen, zugleich erzeugten Verbindung zu sein, welche von dem Schwefel geschieden werden kann, wenn man die Masse als feines Pulver mit Alkohol kocht, bis alles aufgelöst ist, was vielen oft erneuerten Alkohol erfordert. Beim Erkalten schiefst daraus der Schwefel in Krystallen an. Man destillirt hierauf einen guten Theil Alkohol ab, wobei sich noch mehr Schwefel absondert, und überläßt dann den Alkohol der freiwilligen Verdunstung. Während dessen setzt sich die neue Verbindung als ein weißes krystallinisches Pulver ab. Dieser Körper besteht aus Schwefel, Stickstoff und vielleicht auch Wasserstoff; allein nach dem, was Gregory bei der Versammlung deutscher Naturforscher zu Bonn im letzten September bei Vorzeigung dieser neuen Verbindung mündlich mitgetheilt hat, ist dieser Wasserstoffgehalt so gering, dafs er möglicherweise unwesentlich, und die Verbindung nur Schwefelstickstoff wäre; zumal da sie in ihrem Aeußeren dem Phosphorstickstoff sehr ähnlich ist. Wird sie in der Kälte mit Kalkerde oder Kali behandelt, so wird sie nicht zersetzt; beim Erhitzen damit entwickelt sich aber Ammoniak. Die erhitze Masse enthält Schwefelcalcium oder Schwefelkalium. Sie enthält also kein Ammoniak, son-

Verhalten des
Chlorschwefels
zum Ammoniak.

dem dieses wird bei der Zersetzung erst gebildet, ungewiss aber, ob auf Kosten des Wasserstoffs der neuen Verbindung, oder des Wassers im angewandten Reagens. Eine auszeichnende Eigenschaft ist, daß, wenn sie in der Wärme in einer spirituösen Auflösung von Kalihydrat aufgelöst wird, die Lösung eine Zeit lang eine Purpurfarbe annimmt, welche jedoch nicht bleibend erhalten werden kann, indem neue Umsetzungen der Bestandtheile statt finden, und sich eine neue Säure bildet, die das Kali sättigt und damit ein krystallisirbares Salz erzeugt. Alkohol-Ammoniak und Baryt mit Alkohol geben dieselben Reactionen, die aber ohne Alkohol nicht erhalten werden. — Gregory beschäftigt sich mit einer näheren Erforschung dieser Verhältnisse.

Wasserfreie
Schwefel-
säure mit
wasserfreien
Wasserstoff-
säuren.

Aimé *) hat gefunden, daß wasserfreie Schwefelsäure die trocknen Gase von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, wenn sie damit über Quecksilber zusammengebracht werden, absorbirt, und sich damit in ein Liquidum verwandelt, welches bei der Chlorwasserstoffsäure farblos, bei den beiden andern Säuren aber gefärbt ist, vermuthlich durch Oxydation einer geringen Menge von Wasserstoff, wodurch Brom und Jod in Freiheit gesetzt werden. Dagegen werden diese Gase von der wasserhaltigen, aber concentrirten Säure nicht absorbirt.

Arsenikgehalt
der Schwefel-
säure.

Im letzten Jahresber., p. 12., führte ich einige der Versuche an, welche zeigen, daß die durch Verbrennung von Schwefel fabricirte Schwefelsäure, so wie auch verschiedene damit bereitete Präparate, arsenikhaltig seien. Vogel **) hat mehrere Arten von Schwefelsäure auf ihren Arsenikgehalt

*) Journ. de Pharm. XXI. 86.

**) Journ. für pract. Chemie, IV. 233.

untersucht, und die aus dieser Untersuchung hervorgegangenen Resultate sind folgende: Schwefelsäure, welche durch trockne Destillation des Eisenvitriols gewonnen wird, ist frei von Arsenik; die Schwefelsäure aber, welche durch Verbrennung von Schwefel bereitet wird, enthält arsenige Säure in veränderlichen Verhältnissen, und gibt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, einen weissen und einen gelben Niederschlag, von welchen der letzte, welcher unterarseniges Sulfid ist, von kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, mit Zurücklassung des ersten, welcher Schwefel ist. Wird die Säure vor der Behandlung mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird kein Schwefel, sondern nur Schwefelarsenik gefällt. Weniger verdünnte Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt, und zwar um so mehr, je weniger sie verdünnt ist. Das Arsenik ist in der Schwefelsäure immer als arsenige Säure enthalten und nicht als Arsensäure, und die destillierte Schwefelsäure ist davon frei, auch gegen das Ende der Destillation, und aus dem Rückstande schiefst beim Erkalten ein grosser Theil derselben an. Den Rest fällt wasserfreier Alkohol grösstentheils aus. Einige Sorten deutscher Schwefelsäure werden nach der Destillation und Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, aber das Gefällte ist reiner Schwefel, und kommt von einer kleinen Portion schwefliger Säure her. Concentrierte Schwefelsäure kann beim Kochen $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts arseniger Säure auflösen. Zu allen Präparaten, die zum inneren Gebrauch bestimmt sind, muß entweder eine aus schwefelsaurem Eisenoxydul bereitete, oder eine destillierte, sogenannte englische, Schwefelsäure gebraucht werden.

Reagens für
schweflige
Säure.

Girardin *) hat auf ein Reagens für schweflige Säure, welches schon von Pelletier d. Aelt. angegeben, dessen Anwendbarkeit aber wieder vergessen worden war, aufmerksam gemacht. Bei der Bereitung der Salzsäure im Großen, nämlich der, welche als Nebenproduct bei der Sodafabrication gewonnen wird, wird die Säure öfters mit viel schwefliger Säure verunreinigt, ohne daß sie durch den Geruch bestimmt erkannt werden kann, während doch ihre Erkennung für die Käufer von Wichtigkeit ist. Dieses Reagens ist Zinnchlorür in Krystallen, wie dieses Salz im Handel vorkommt. Es wird in Salzsäure, die keine schweflige Säure enthält, mit geringer farbloser Trübung aufgelöst; ist aber schweflige Säure darin enthalten, so färbt sie sich dabei entweder sogleich oder nach einigen Minuten braun, und in der Ruhe setzt sich ein brauner Niederschlag daraus ab. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von intermediärem Schwefelzinn, Schwefelzinn im Minimo und in Salzsäure unlöslichem Zinnchlorid. Er entsteht durch die Eigenschaft des Zinnchlorürs, eine Portion Zinn auf Kosten der schwefligen Säure zu oxydiren, und eine andere Portion mit Schwefel zu verbinden, während das so gebildete Zinnoxid damit vermischt niederfällt, wenn keine freie Salzsäure vorhanden ist, oder, wenn diese im Ueberschuß zugegen ist, sich damit verbindet, aber, wie es scheinen will, zu dem in Salzsäure unlöslichen Chlorid.

Verbindung
der schwefli-
gen Säure
mit Stick-
oxyd.

Pelouze **) hat eine Verbindung der schwefligen Säure mit Stickoxyd entdeckt, welche zwar nicht für sich, wohl aber in Verbindung mit Basen

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 81.

**) A. a. O. V. 324.

existiren kann. Sie wird erhalten, wenn man Stickoxydgas von einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak bei einer Temperatur von -15 bis 20° , und bis zur Sättigung absorbiren läßt, wobei das Ammoniaksalz sich gänzlich in dieses Salz verwandelt und feste Form annimmt. Auch wird es erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Kalihydrat mit einem zur Sättigung des Kali's hinreichenden Gemisché von 2 Volumen Stickoxydgas und 1 Volum schwefligsauren Gas zusammengebracht wird. Bei einem größeren Verhältniß von schwefliger Säure entsteht zugleich schwefligsaures Kali, ein Ueberschuß von Stickoxydgas aber bleibt unabsorbirt übrig. Auch dieses Salz kann krystallisirt erhalten werden, wie bei den Salzen erwähnt werden soll. Das Gemische dieser beiden Gase gibt diese Verbindung nicht, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, sondern bloß Schwefelsäure und Stickoxydul, und die Verbindung derselben hat noch nicht isolirt dargestellt werden können. Der neue electronegative Körper besteht aus $\ddot{S} + \ddot{N}$, und hat dieselbe Sättigungs-Capacität, wie die schweflige Säure allein; er geht mit so großer Leichtigkeit in $\ddot{S} + \ddot{N}$ über, daß die Versuche, ihn bei gewöhnlicher Lufttemperatur hervorzubringen, immer Stickoxydul und ein schwefelsaures Salz geben. Wie seine Zusammensetzung betrachtet werden soll, ist noch nicht möglich zu entscheiden. Entweder ist er analog z. B. der Weinphosphorsäure, welche aus 1 Atom Aether und 1 Atom Phosphorsäure besteht und eben so viel Basis sättigt, als die Phosphorsäure allein, oder er kann als eine Salpetersäure betrachtet werden, die zusammengesetzt ist aus 2 Atomen Stickstoff und 4 Atomen Sauerstoff, und worin das 5te Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt wäre. Ohne

dieser letzteren Zusammensetzungsansicht zu erwähnen, hat Pelouze diese Verbindung doch *Acide nitrosulfurique* genannt. Wäre die erstere Ansicht richtiger, so mußte sie *Acide nitro-sulfureux* heißen.

Phosphor.
Neue Verbindung desselben mit Wasserstoff.

Leverrier *) hat einige Versuche über Phosphorwasserstoff mitgetheilt, wobei er eine neue feste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff entdeckt hat. Bekanntlich setzt das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, wenn es einige Stunden lang bei Zutritt des Tageslichts über Wasser verwahrt wird, auf der inneren Seite des Glases eine weißgelbe Substanz ab, und verliert dabei seine Selbstentzündlichkeit. Diese Substanz hat man allgemein für freien Phosphor gehalten, der Phosphorsäure enthalte, wenn das Wasser lufthaltig war, aber davon frei sei, wenn das Gas über wohl ausgekochtem Wasser aufgefangen werde. Nachdem die Absetzung beendet ist, kann man sie durch Ausspülen mit Wasser aufsammeln, ohne daß sie sich oxydirt oder entzündet. Aus dem dabei übrig gebliebenen Gase kann man davon noch mehr erhalten, wenn ein Gemische von Chlorgas und Kohlensäuregas (reines Chlorgas wirkt so kräftig, daß viel freier Phosphor mit niederfällt) in kleinen Portionen zugelassen wird, wodurch dieser gelbe Körper in äußerst fein vertheiltem Zustande gefällt und Salzsäure gebildet wird. Er ist ein flockiges, schön gelbes Pulver (weniger schön, wenn das Gas unmittelbar dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war), ohne Geschmack, und von schwachem Phosphorgeruch, sinkt im Wasser unter, kann im trocknen Zustande bis $+140$ bis 150° in der Luft erhitzt werden, ohne sich zu entzünden, und erträgt in einer Atmosphäre von Kohlensäure-

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 174.

gas eine Temperatur bis zu $+175^{\circ}$, ohne zersetzt zu werden; über diesem Wärmegrad aber zersetzt er sich in seine Bestandtheile, und man erhält Phosphor und Wasserstoffgas. Er ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird er im feuchten Zustande oder mit Wasser, selbst luftfreiem, übergossen, unmittelbar vom Sonnenlichte getroffen, so oxydirt sich darin der Phosphor zu Phosphorsäure, während Wasserstoffgas, sowohl aus dem Wasser, als auch aus der Phosphorverbindung entwickelt wird. Mit Chlorgas verwandelt er sich in Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure. Concentrirte Salpetersäure entzündet ihn, verdünnte Salpetersäure oxydirt ihn bei einer Temperatur, welche zwischen $+30$ und $+40^{\circ}$ fällt. Die Salze von Silber und Kupfer werden davon reducirt. Dieser Körper wurde durch Erhitzen mit metallischem Kupfer in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Glasröhre analysirt. Es bildeten sich dann Phosphorkupfer und Wasserstoffgas, welche gesammelt wurden. Die letzten Reste von Wasserstoffgas trieb er mit Kohlensäuregas aus der Röhre aus. Nachdem diese letzte von kaustischem Kali absorbiert worden war, wurde das Volum des Wasserstoffgases gemessen und auf Gewicht zurückgeführt. Dabei wurden 97,50 Phosphor, der durch die Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt war, auf 3,12 Wasserstoff erhalten, Ueberschufs also 0,62. Dieses Verhältnifs entspricht einem Atom von jedem $=\text{HP}$. — Im Uebrigen analysirte Leverrier auch das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Gas, und erhielt dafür die Zusammensetzung $=\text{PH}^3$, also wie sie von Rose und andern gefunden worden ist. Diese Analyse wurde so bewerkstelligt, daß in einem bestimmten Volum des Gases, welches analysirt werden sollte, zuerst der Gehalt

von freiem Wasserstoffgas bestimmt wurde, durch Absorption des Phosphorwasserstoffgases von schwefelsaurem Kupferoxyd, dann wurde ein bestimmtes Volum desselben Gases über Kupfer, welches mit Wasserstoffgas reducirt und gewogen worden war, geleitet, und das Kupfer während des Durchganges des Gases geglüht. Das dabei sich abscheidende Wasserstoffgas wurde als Gas aufgefangen, und der Phosphor aus der Gewichtszunahme des Kupfers bestimmt. Er bestätigte ferner, was Rose schon vor ihm gefunden hatte, daß sowohl das selbstentzündliche, wie das nicht selbstentzündliche Gas mit Jodwasserstoffsäure eine und dieselbe, in gleichen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindung gibt. Aus diesen Versuchen hat Leverrier einige Schlüsse in Betreff der Eigenschaft dieses Gases, selbstentzündlich zu sein, zu ziehen gesucht. Da das neu entdeckte Phosphorwasserstoff so wenig selbstentzündlich ist, so konnte seine Gegenwart die Selbstentzündlichkeit nicht erklären. Da er aber fand, daß das selbstentzündliche Gas immer einen kleinen Ueberschuß von Phosphor gab, so nimmt er an, ohne seine Vermuthung auf irgend einen anderen Grund zu stützen, daß das selbstentzündliche Gas eine kleine Portion eines Gases eingemischt enthalte, welches aus $P + 2H$ bestände, und welches durch Licht in Wasserstoffgas und PH zersetzt werde. Dieses Gas soll dann die Selbstentzündlichkeit bewirken. Da wir aber aus Rose's Versuchen wissen, daß das Gas nach Belieben selbstentzündlich und nicht selbstentzündlich gemacht werden kann (Jahresb. 1834, p. 70.), so verliert diese Hypothese alle Haltbarkeit.

Chlor.

Wackenroder *) hat gezeigt, daß die auf

*) Annalen der Pharmacie, XIII. 241.

die gewöhnliche Weise aus Kochsalz und arsenikhaltiger Schwefelsäure bereitete Salzsäure gewöhnlich mit dem ganzen Gehalt der Schwefelsäure an arseniger Säure erhalten wird, indem sich diese in Chlorarsenik verwandelt, welches flüchtig ist, und mit dem salzsauren Gase in dem Grade abdunstet, daß es nicht hinreicht, dieses vorher durch eine kleinere Menge von Wasser hindurchstreichen zu lassen, da man es immer auch in der Salzsäure findet, welche sich dann aus dem so gewaschenen Gase bei dessen Absorption durch Wasser bildet. Um die Salzsäure frei von Arsenik zu bekommen, muß die Schwefelsäure vorher durch Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom Arsenik, und hierauf durch Einkochen wieder vom Wasser und Schwefelwasserstoffe befreit werden. Wackenroder zieht eine etwas verdünnte Schwefelsäure der concentrirten vor; wobei man in der ersten Flasche eine Portion überdestillirte, nicht völlig reine Salzsäure bekommt, in der zweiten Flasche aber durch Absorption des gereinigten salzsauren Gases eine um so viel reinere Säure. Er wendet auf 1 Atomgewicht Kochsalz $1\frac{1}{2}$ Atomgewicht arsenikfreier Schwefelsäure an, und verdünnt diese vorher mit 3 Atomgewichten Wassers. Die Vortheile davon bestehen darin, daß sich die Masse in der Retorte beständig flüssig erhält, daß die Zersetzung des Salzes vollständig erfolgt, daß keine starke Hitze nöthig ist, und daß das rückständige saure Salz mit Leichtigkeit aus der Retorte aufgelöst werden kann, wenn man es, bevor es völlig erkaltet ist, mit kochend heißem Wasser übergießt. Anstatt einer tubulirten Retorte, welche doch immer am zweckmäßigsten bleibt, bedient er sich eines Sicherheitsrohres, welches in dem Tubulus der Vorlage angebracht

Schwierigkeit, die Salzsäure frei von Arsenik zu erhalten.

wird. Dieses ist nur ein etwas gebogenes Rohr, welches neben dem Gasentwickelungsrohr durch den Kork bis auf den Boden der Vorlage geht, wo es durch die ersten Tropfen der übergehenden Flüssigkeit gesperrt wird.

Brom.
Unterbro-
mige Säure.

Balard *) hat untersucht, ob nicht das Brom, gleich dem Chlor, eine bleichende Unterbromige Säure bilde. Das Brom hat zum Sauerstoff eine so geringe Verwandtschaft, daß eine Verbindung damit niemals direct hervorgebracht werden kann, und es ist bekannt, daß mittelst Alkalien gewöhnlich nur Bromüre und bromsaure Salze erhalten werden. Inzwischen fand Balard, daß eine etwas concentrirte Lösung von kaustischem Kali, wenn sie nicht völlig bis zur Sättigung mit Brom versetzt wurde, Bromkalium absetze, und dann eine bleichende Verbindung enthielt, die außer der bleichenden Wirkung auch noch die Eigenschaft besaß, Ammoniak mit Aufbrausen zu zersetzen, wobei Stickgas entwickelt wurde. In dieser Hinsicht verhält sich also das Brom dem Chlor ganz gleich, so daß man wohl annehmen kann, daß bei Ueberschuß von Kali Bromkalium und unterbromigsaures Kali entstehen, dessen Beständigkeit jedoch weit geringer ist, als die des entsprechenden Chlorsalzes, so daß Licht, Wärme, hineingefallene organische Substanzen u. s. w. dasselbe schnell zersetzen, entweder durch Bildung von bromsaurem Kali, oder durch die Hinwegnahme von Sauerstoff. Sobald das Kali mit so viel Brom versetzt wird, daß es seinem Sättigungspunkte nahe kommt, wird sogleich bromsaures Kali gebildet, und das bleichende Vermögen verschwindet. Das unter-

*) Poggend. Annal. XXXIV. 148.

terbromigsäure Kali erhält sich bei der Verdunstung in der Luftpumpe, ungeachtet des überschüssigen Kali's, nicht, sondern verwandelt sich während der Concentrirung in bromsaures Kali. Natron gibt ebenfalls ein gleich leicht zersetzbares unterbromigsäures Salz. Zu diesem Versuch kann man die fixen kohlensäuren Alkalien anwenden, und erhält damit ebenfalls die bleichenden Verbindungen. Mit überschüssig angewandtem Baryterdehydrat wird ein unterbromigsäures bleichendes Salz erhalten, welches, durch Verdunstung im luftleeren Raum, concentrirt und in gelben Krystallblättchen erhalten werden kann, die, wenn man sie auf Filtrirpapier zu trocknen versucht, sich mit dem Papier erhitzen und dieses selbst entzünden können. Die rothe bleichende Verbindung des Kalkhydrats mit Brom, deren Lösung in Wasser gelb und bleichend ist, enthält, wie Balard fand, unterbromigsäure Kalkerde mit Calciumbromür, und ist überhaupt dem Chlorkalk analog zusammengesetzt. Durch Verdunstung im luftleeren Raume kann bei Abhaltung des Lichts das unterbromigsäure Salz aus der gelben Lösung unverändert erhalten werden. Auch Strontianerde und Talkerde geben mit Brom ein unterbromigsäures Salz. Unter den übrigen Basen gab nur das Kupferoxyd ein unterbromigsäures Salz. Dabei bildet sich ein basisches Kupferbromid, welches niederschlägt, und mit ihm ein dunkelolivengrüner Niederschlag, welcher das unterbromigsäure Salz ist. Es bleicht zwar nicht, hat aber die Eigenschaft, Ammoniak zu zersetzen, was ausweist, daß es unterbromige Säure enthält. Quecksilberoxyd und Silberoxyd verhalten sich zu Brom ganz so, wie zum Chlor.

In Schottland wird das Jod von Whytelaw

Jod.

Bereitung
desselben im
Großen.

auf folgende Weise bereitet *): Man wendet dazu Kelp an, der auf der Westküste von Irland durch Verbrennen von *Fucus palmatus* erhalten wird. Der Kelp wird, um eine gesättigte Lösung davon zu erhalten, mit kochendem Wasser übergossen. Die geklärte Lösung läßt man abkühlen, wobei sich viel Chlorkalium absetzt. Hierauf wird sie verdunstet; und das Kochsalz und kohlensaure Natron, welche sich während des Kochens ausscheiden, werden auf die gewöhnliche Weise weggenommen und über Kessel abtropfen gelassen. Die gebildete Mutterlauge wird in einen offenen Kessel von Blei gegossen; und, nachdem sie erkaltet ist, vorsichtig mit kleinen Portionen; ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Volums, Schwefelsäure vermischt und 24 Stunden offen stehen gelassen; bei dieser Zumischung entweichen Kohlendioxidgas und Wasserstoffsulphid, und am Ende nimmt das Gemisch einen Geruch nach schwefliger Säure an, welcher später verschwindet, worauf dann schwefelsaures Natron auskrystallisirt. Die klare, saure Flüssigkeit wird dann in einen Destillirapparat von Blei gethan, dessen Ableitungsrohr mit einer Reihe sogenannter Vorstöße versehen ist, ungefähr von der Art, wie sie beim Scheidewasserbrennen gebraucht werden; und der Kessel in einem Sandbade bis zu $+65^{\circ}$ erhitzt; dann wird Braunstein zugesetzt, das Ableitungsrohr verkittet und die Temperatur bis auf $+100^{\circ}$ erhöht, mit der Vorsicht, daß sie nicht höher steigt. Bei dieser Temperatur geht allein das Jod mit Wasserdämpfen fort und sammelt sich in den vorgelegten Gläsern. Steigt etwa die Temperatur auf $+118$ bis 119° , so bildet sich dabei Chlorjod, welches bei $+100^{\circ}$ nicht stattfindet. Bei die-

*) Privatim mitgetheilte Angabe eines Reisenden.

ser Behandlung erfordert die Entwicklung des Jods nur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ so viel Schwefelsäure, wie nach den gewöhnlichen Vorschriften. Diese Fabrik soll gegen 1500 Unzen Jod in der Woche bereiten. Die in dem Destillirgefäße zurückbleibende Flüssigkeit wird weggegossen. Läßt man sie klären und das Klare abkühlen, so setzt sich daraus Jodblei und ein krystallisirtes Doppelsalz von Jodblei und Jodnatrium ab.

Inglis *) hat gefunden, daß Jod im geschmolzenen Zustand ein Leiter der Electricität ist. Seine Auflösung im Wasser, welche im Lichte ihre braune Farbe verliert, soll sich nach seinen Versuchen in einer verkorkten Flasche vollkommen erhalten, wenn diese ganz damit gefüllt ist, ihre Farbe aber verlieren, wenn sie die Flasche nur halb anfüllt und darin verschlossen ist, ohne daß jedoch Jod aus dem Wasser fortgeht. Was die Gegenwart der Luft hierbei bewirkt, hat er nicht untersucht. Schöne farnkrautförmige Krystalle von Jod wurden erhalten, als Alkohol beim Kochen damit gesättigt, und hierauf die Lösung langsam abkühlen gelassen wurde. Wird Chlor in eine gesättigte Lösung des Jods in Alkohol geleitet, so verwandelt sich ihre braune Farbe in Strohgelb, wobei sich ein weißer, in Wasser nicht löslicher Niederschlag erzeugt, der aber nicht weiter untersucht worden ist.

Neue Eigenschaften des Jods.

Sementini **) hat uns wieder eine jodige Jodige Säure. Säure gegeben, aber mit der gewöhnlichen Unvollständigkeit in den Angaben. Diese jodige Säure wird aus Jodoxyd (Jahresb. 1833, p. 90.) gebildet, wenn man es mit Jodsäure in einem bestimmten

*) Phil. Mag. VII. 441.

**) Journ. de Pharm. XXI, 254.

Verhältnisse zusammenbringt. Die Verbindung ist bernsteingelb. In einer verkorkten Flasche kann sie verwahrt werden, in offener Luft dunstet aber das Jodoxyd davon ab, und die Farbe verschwindet. Kommt zu viel Jodoxyd hinzu, so wird Jod gefällt, und die Verbindung wird farblos. Er gibt an, daß die jodige Säure aus 100 Theilen in Wasser aufgelöster Jodsäure und 3 Theilen Jodoxyd gebildet werde, und daß sie mit Ammoniak zu einem farblosen Salze verbunden werden könne, ohne daß Jod gefällt werde, was ein anderes Verhalten, als das des jodsauren Ammoniaks ist. Sementini vergleicht sie mit der Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxydgas. Inglis hat dieselbe Säure hervorzubringen gesucht und sie krystallisirt erhalten, aber er hat, unter dem Namen von Jodoxyd, Chlorjod angewandt, welches erhalten wird, wenn man Jod mit chloresaurem Kali destillirt. Er destillirte ein Gemenge von diesem Chlorjod mit Jodsäure im Ueberschuß; in der Vorlage ging zuerst ein weißer Rauch über, der sich zu weißen Flocken verdichtete, hierauf kamen gefärbte Dämpfe, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrten, welche beim Durchsehen eine rothbraune Farbe zeigte. Sie war leicht, schmelzbar, und krystallisirte dann wieder sehr langsam. Es ist klar, daß alle diese Angaben keinen weiteren Werth haben, als daß sie einen Anderen, der sie besser zu erforschen versteht, zu Untersuchungen Anlaß geben.

Kohlenstoff.
Durchsichtig-
keit der
Kohle.

Degen *) hat zu zeigen gesucht, daß die Kohle in äußerst dünnen Blättchen einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit und eine gelbbraune Farbe besitzt. Er legte ein Stück wohl ausgebrannter Tan-

*) Poggend. Annal. XXXV. 468.

nenkohle auf eine Schicht glühender Kohlen in einem kleinen Ofen, der so verschlossen werden konnte, daß nur sehr wenig Luft einzudringen vermochte. Diese Kohle konnte dann nur auf Kosten der von unten aufsteigenden Kohlensäure verbrennen; dabei verbrannte nur der lockere Theil derselben, indem ein Aggregat von kleinen Gefäßen zurückblieb, deren Wände vermuthlich eine dichtere Kohle zurückgelassen hatten, welche weniger leicht verbrennlich war. Bricht man ein solches Gefäß so durch, daß bei Betrachtung mit einem Microscop bloß durch die eine der Wände gesehen wird, so findet man sie durchscheinend. Als er ein Glas mit einer dünnen Lage eines Gummilack-Firnisses bestrichen, und diesen, mit Kohlenpulver umgeben, in einem Tiegel verkohlt hatte, zeigte sich die auf dem Glase zurückgebliebene Kohlenlage durchscheinend und klar gelbbraun.

Zu der im vorigen Jahress., p. 107., angeführten Mittheilung, die Verdichtung der Kohlensäure durch Druck betreffend, hat Thilorier *) noch sehr interessante Beiträge geliefert. Bei -20° übt sie einen Druck von 20 Atmosphären aus; von 0° bis $+30^{\circ}$ wird der Druck von 36 Atmosphären bis zu 73 vermehrt, was für jeden Thermometer-Grad ungefähr einen Atmosphärendruck ausmacht. Hierbei folgt sie jedoch nicht dem Mariottischen Gesetze, denn dann müßte bei $+30^{\circ}$ der Druck 130 Atmosphären entsprechen, wodurch also noch ferner die Abweichungen bestätigt werden, welche man schon früher zwischen dem spec. Gew. unbeständiger und coërcibeler Gase unter dem Druck der

Kohlensäure/
in liquider
und fester
Form.

*) Journ. de Pharm. XXI. 606. — Journ. für pract. Chemie, VI. 69.

Atmosphäre, und dem, wie es aus den Volumen ihrer Elemente folgt, beobachtet hat. Das spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure ist bei $0^{\circ} = 0,83$, bei $+30^{\circ}$ dagegen nur $= 0,60$, und bei -20° steigt es bis zu $0,90$, so daß sie durch einen Temperatur-Unterschied von 50° Graden ihr Volum um $0,3$ verändert. Bei -100° würde sie sich bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre flüssig erhalten. Sie mischt sich nicht mit Wasser oder mit fetten Oelen; aber sie läßt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Naphtha, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff mischen. Durch Kältem wird sie mit einem Aufbrausen zersetzt, welches wahrscheinlich eine Reduction zu Kohlenoxydgas anzeigt. Kommt die liquide Kohlensäure augenblicklich unter den gewöhnlichen Druck, so verflüchtigt sie sich mit einem Knall, wie von einem gleichen Gewicht angezündeten Schießpulvers, und wird sie in einem feinen Strahle gegen die Kugel eines Alkohol-Thermometers geblasen, so sinkt dieses bis auf -90° herab. Mischt man flüssige Kohlensäure mit einem gewissen Volum Aethers, so verflüchtigt sich der Aether mit der Kohlensäure, theilweise ohne bedeutende Verminderung der Flüchtigkeit der letzteren; läßt man dieses Gemisch in einem feinen Strahle gegen ein kleines Glasgefäß, welches Quecksilber enthält, ausströmen, so kann man auf diese Weise innerhalb weniger Secunden 50 Grammen Quecksilbers zum Erstarren bringen. Hält man einen Finger vor dieses Kälte-Lüthrohr, so empfindet man ein nicht auszuhaltendes Gefühl.

Spritzt man einen feinen Strom flüssiger Kohlensäure in einen kleinen Glaskolben, so füllt sich dieser augenblicklich mit einem weißen Staub, oder mit einer weißen flockigen Substanz, die sich so fest an das Glas setzt, daß man sie nicht ohne Zer-

schlagung des Kolbens herausnehmen kann. Diese feste Substanz ist Kohlensäure in fester Form, wahrscheinlich verbunden mit Wasser, welches sie aus der Luft aufgenommen hat. In der Luft erhält sie sich einige Minuten, jedoch unter steter Verminderung und unter Zurücklassung von ein wenig Feuchtigkeit. Thilorier hat zu zeigen gesucht, daß die Temperatur, zu welcher die Kohlensäure bei ihrem Erstarren herabsinkt, nicht über -100° sein kann, und daß die Ursache, warum sie sich nicht sogleich verflüchtigt, theils darin liegen müsse, daß diese Temperatur durch ihre Verdunstung sich erhalte, theils aber in der größeren Cohäsion, welche zwischen den kleinsten Theilchen in einem festen Körper wirksam sei. Vielleicht hat auch die Gegenwart von Wasser einen Theil daran. Legt man die feste Kohlensäure auf die Hand, so gleitet sie davon ab, gleich als wenn man Salmiak auf ein stark erhitztes Metallblech wirft, aus dem Grunde, weil sie eine Atmosphäre von Kohlensäuregas zwischen der warmen Fläche und der Kohlensäure bildet, welche die Berührung aufhebt und jede Art von Friction vernichtet. Die französische Academie der Wissenschaften hat ihre Mitglieder Thénard, Dulong und Arago beauftragt, diese Angaben zu prüfen; der Bericht darüber ist noch nicht mitgetheilt, wird aber gewiß von jedem Freund der Wissenschaft mit großem Interesse erwartet.

Bisthoff*) hat die Temperatur von Kohlensäuregas untersucht, welches aus einem Flintenlauf auströmt, in dessen Ende es durch starkes Glühen aus kohlensaurer Kalkerde ausgetrieben wird; er fand, daß es nur $31\frac{1}{2}^{\circ}$ hatte, ungeachtet die Mün-

Temperatur-Veränderung durch Entwicklung von Kohlensäuregas.

*) Poggend. Annal. XXXV. 161.

dung des Flintenlaufs eine Temperatur von $+62\frac{1}{2}^{\circ}$ zeigte. Daß das Gas, ungeachtet es aus einem glühenden Körper entwickelt wurde, keine höhere Temperatur besaß, wurde natürlicher Weise der Wärme zugeschrieben, welche es bei seiner Trennung von der Kalkerde bindet; als er aber das Gas auf nassem Wege aus kohlensaurer Kalkerde mittelst Schwefelsäure entwickelte, und das Gemisch dabei nur bis $+50^{\circ}$ erhitze, hatte das Gas $+30^{\circ}$, und wenn die Temperatur des Gemisches mit einer weniger verdünnten Säure bis auf $+100^{\circ}$ stieg, so hatte das Gas $+56^{\circ}$. Diese Verschiedenheiten scheinen mir durch Nebenumstände bedingt zu sein, die wir nicht richtig einsehen, und die vielleicht von gleicher Natur sind, wie die, welche bewirken, daß Wassergas, aus einer Flüssigkeit von $+150^{\circ}$ Temperatur entwickelt, nicht mehr als $+100^{\circ}$ Temperatur hat.

Kohlensäure-
gehalt der
Luft.

Watson *) hat über den Kohlensäuregehalt der Luft in und bei der Stadt Boston Versuche angestellt; und zwar auf die Weise, daß er in einen großen Glasballon ein bekanntes Volum Kalkwasser goß, welches mehr betrug, als zur Ausfällung des Kohlensäuregases der Luft nöthig war; den Kalkgehalt des Wassers bestimmte er sowohl vor, wie nach dem Versuche, und zwar mittelst bestimmter Volumina von verdünnter Schwefelsäure. Die Mittel-Quantität des Kohlensäuregases betrug in der Stadt $5\frac{1}{2}$ Zehntausendtel vom Volum der Luft, das Maximum war 8,62 Zehntausendtel, und das Minimum 4,196 Zehntausendtel. Auf dem Lande war die mittlere Menge 4,135, das Minimum 3,614, und das Maximum 4,739 Zehntausendtel. (S. Jahresb. 1832, p. 61.)

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 75.

Aimé *) hat angegeben, daß Kohlenwasserstoffgas im Minimum, CH^2 , weder von concentrirter wasserhaltiger, noch von wasserfreier Schwefelsäure absorbiert werde; dagegen fand er, daß das ölbildende Gas, CH_4 , von der wasserhaltigen absorbiert, und von der wasserfreien ganz zerstört wurde, unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von schwefligsaurem Gas, so daß also diese beiden Gase vielleicht auf diese Weise quantitativ geschieden werden können.

Kohlenwasserstoff im Minimum.

Everist **) hat vorgeschlagen, zum medicinischen Gebrauche vorzüglich eine Cyanwasserstoffsäure anzuwenden, welche jedes Mal frisch aus Salzsäure von bestimmter Stärke und Silbercyanid bereitet wird. Nachdem man das Silbercyanid in einer fast vollgefüllten Flasche eine Weile mit einer abgewogenen Menge Salzsäure, die zur Zersetzung genau hinreicht, geschüttelt hat, läßt man das Silberchlorid absetzen, und gießt die geklärte Säure davon ab. Ein Minimum überschüssiger Salzsäure kann keinen übeln Einfluß herbeiführen, und veranlaßt, daß sich die Cyanwasserstoffsäure erhält. Als eine gute Probe, ob die flüssige Blausäure Salzsäure oder Schwefelsäure enthalte, gibt er an, daß man sie, nach Barry, mit Ammoniak sättigen und dann verdunsten solle, wobei die Ammoniaksalze der fremden Säuren zurückbleiben und leicht untersucht und erkannt werden können.

Cyanwasserstoffsäure.

Eine schnellere Art, um sogleich zu erkennen, ob die Blausäure eine fremde Säure enthält, ist von Geoghegan ***) empfohlen worden. Sie besteht

*) Journ. de Pharm. XXXI. 86.

**) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 97.

***) A. a. O. VII. 400.

darin, zu einigen Tropfen derselben ein Krystallblättchen des Doppelsalzes von Quecksilberoxyd und Jodkalium zu setzen. Durch den geringsten Gehalt an Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsäure in der Blausäure wird das Jodkalium zerlegt und das Blättchen durch freigewordenes Quecksilberoxyd roth.

Melonkalium.

Im vorigen Jahresh., p. 114 u. 129, erwähnte ich eines von Liebig entdeckten Kalisalzes, dessen Zusammensetzung er nicht richtig ausmitteln konnte. Es war durch Zusammenschmelzen des Melons (C^6N^6) mit Kalihydrat, Auflösen der Masse im Wasser und Krystallisiren erhalten worden. Dieses Salz erhielt nachher auch Leop. Gmelin*), indem er Cyaneisenkalium so lange mit Schwefel zusammenschmolz, als noch eine herabgenommene Probe beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen die Bildung von Berlinerblau zeigte; das Schwefelcyankalium dann mit Wasser auszog, die Lösung zur Trockne verdunstete, und den Rückstand mit Alkohol kochte, welcher nach dem Erkalten und längerer Ruhe ein blumenkohlähnlich krystallisiertes Salz absetzte. Nach der von ihm damit gemachten Untersuchung enthält dieses Salz einen eigenthümlichen, electronegativen Körper, welcher mit Säuren ausgefällt werden konnte. Dieser Körper ist eine Verbindung von Melon mit Wasserstoff, oder

Melonwasserstoffsäure.

Melonwasserstoffsäure. Am besten erhält man sie, wenn das nach Gmelin's oder Liebig's Methode bereite und gehörig gereinigte Kalisalz in ein wenig kochendem Wasser aufgelöst und mit concentrirter Essigsäure vermischt wird, wodurch ein weißer flockiger Niederschlag erzeugt wird. Das

*) Annal. der Pharm. XV. 252.

Gewisch wird dann bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand zieht Alkohol, der mit etwas Essigsäure versetzt worden ist, essigsaures Kali aus, und läßt Melonwasserstoffsäure zurück, die mit Alkohol abgewaschen wird. — Die Lösung des Salzes kann man auch mit einem Blei- oder Kupfernalze füllen, den mit kochendem Wasser wohl ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen, und dann die Säure mit kochendem Wasser ausziehen. Nach der ersten Methode bereitet, ist sie ein weißes erdiges Pulver. Bei der letzten Methode wird sie während des Erhaltens in weißen hindurchsichtigen Häutchen erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, und ihre Lösung in Wasser röthet kaum merklich das Lackmuspapier. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefäße wird sie citronengelb, und dieser citronengelbe Körper verschwindet allmähig, während sich Cynammonium entwickelt, und ein fester, weißer Körper an den niederen Theilen des Gefäßes sublimirt. Von Kali wird sie nur durch langes Kochen aufgelöst. Salpetersäure löst die Melonwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf, und Wasser fällt sie daraus partiell ab; auch kann die Salpetersäure davon wieder abgedunstet werden. Eine gesättigte Lösung dieser Säure in kochendem Wasser wird beim Erkalten milchig getrübt, obwohl sich nur wenig daraus absetzt. Alkohol löst sehr wenig davon auf. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Bleisalzes bestimmt; dieses Salz verliert bei $+100^{\circ}$ 3 Atome Wasser = 11,226 Procent. Dabei behält es noch 2 Atome, wovon das eine in einem Bade von Chlörcalcium ausgetrieben werden kann. Der Wasserverlust ist dann = 14,968 Procent. Der Rückstand ist entweder eine Verbindung von Blei-

oxyd mit Melonwasserstoffsäure, oder, was wahrscheinlicher ist, Malonblei mit 1 Atome Wasser

$$= \text{Pb} + \text{N}^{\circ} \text{C}^{\circ} + \text{H}.$$

Das Melonkalium hat, nach Gmelin, folgende Eigenschaften: Es bildet eine hellgelbe, undurchsichtige, zusammengebackene Masse, schmeckt bitter, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, schmilzt beim Erhitzen, und entwickelt dabei kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium. Durch Schmelzen mit Salpeter wird es zersetzt, wobei es sich aufbläht, aber nicht verpufft. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. Seine in der Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Alkohol löst selbst beim Kochen wenig davon auf. Säuren fällen daraus die Melonwasserstoffsäure. Es fällt die Salze der Erden und Metalloxyde.

Metalle.
 Eigenschaft
 derselben, die
 Vereinigung
 gasförmiger
 Körper zu
 bewirken.

In Beziehung auf Faraday's Erklärungsweise der Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas mit einander zu verbinden (Jahresb. 1836, p. 25.), in Betreff welcher ich bemerkte, daß sie die Unvollkommenheit habe, nicht auf alle Metalle anwendbar zu sein, hat Henry *) eine Untersuchung angestellt, um zu ermitteln, wie weit diesel wirklich gegründet ist. Er fand, daß Kupfer, Eisen, Zink, gut ausgebrannte Holzkohle und reines Glaspulver diese Eigenschaft nicht besitzen, wenn sie nicht bis nahe zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt worden sind, ganz so, wie es Thénard und Dulong schon längst gefunden haben. Dann versuchte er, diese und andere Metalle in den fein vertheilten Zustand zu versetzen, in welchem sie bei der Reduction durch Wasserstoffgas erhalten werden, in der Hoffnung, daß sie dann diese Wir-

*) Annal. der Pharm. VI. 354.

lung äußern müßten, aber sie waren auch dann ganz unwirksam. Erst wenn sie bis zu dem Grade erhitzt worden waren, bei welchem ihre Oxyde durch Wasserstoffgas reducirt werden konnten, unter welcher Temperatur die Metalle sich bereits oxydirt hatten, konnte das Metall durch einen Strom von darauf geleitetem Wasserstoffgas im Glühen erhalten werden; aber dann deutlich durch eine Art von beständig wechselndem Oxydations- und Reductions-Process. Die Versuche wurden mit Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei und Silber gemacht. Aus diesen Versuchen schließt Henry, daß Faraday's Erklärung richtig sei; daß aber die Ursache, warum das Phänomen mit diesen Metallen nicht statt finde, darin begründet sei, daß sie bei einer gewissen niedrigeren Temperatur eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als der Wasserstoff, und führt als Stütze seiner Meinung an, daß das Platin ein Gemisch von Chlorgas und Wasserstoffgas aus dem Grunde nicht mit einander verbinde, weil seine Verwandtschaft zum Chlor die Einwirkung verhindere. Wäre aber dieses der Fall, so müßten Gold und Silber ebenfalls diese Eigenschaft des Platins besitzen, und Osmium und Rhodium, welche sie in einem hohen Grade haben, dagegen nicht, weil diese Metalle eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, welche wenigstens weit größer ist, als die des Silbers und Goldes.

v. Bonsdorff *) hat in Betreff seiner Versuche über die Oxydation der Metalle in trockner und feuchter Luft, deren allgemeine Resultate im vorigen Jahresberichte, p. 133., angegeben wurden,

Oxydation
der Metalle
auf Kosten
der Luft.
Arsensub-
oxyd.

*) Aus einer der Academie der Wissenschaften eingereichten, noch nicht publicirten Abhandlung.

die ausführlicheren Details mitgetheilt. Es wurde angeführt, daß in trockner Luft selbst das Kalium nicht oxydirt werde, daß aber in einer Luft, die im Maximum der Feuchtigkeit erhalten wird, mehrere Metalle sich oxydiren; unter diesen das Arsenik. Wird pulverisirtes Arsenik unter eine Glocke gebracht, unter der sich eine Schale mit Wasser befindet, so oxydirt es sich zu einem schwarzen Pulver, aber langsamer bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, als zwischen $+30^{\circ}$ und $+40^{\circ}$. v. Bonsdorff fand, daß 100 Theile dabei nahe 11 Theile an Gewicht zunehmen, was $2\text{As} + \text{O}$ entspricht. Wird das Arsenik aber in lufthaltiges Wasser gelegt, oder so, daß es sich gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung findet, so oxydirt es sich nicht zu Arseniksuboxyd, sondern zu arseniger Säure. In luftfreiem Wasser verändert es sich nicht. — Im Uebrigen richtete v. Bonsdorff seine Aufmerksamkeit auf die Beschaffenheit der Oberfläche der Metalle; die blanke Seite des Arseniks z. B., welche sich bei der Sublimation desselben an dem Glase bildet, widerstand der Oxydation bei allen diesen Versuchen weit besser, als die rauhe, krystallinische, welche sich auf der inneren Seite daran erzeugt.

Wismuth.

Wismuth wird weder in trockner noch in feuchter Luft verändert; befindet es sich aber mit Luft und Wasser in Berührung oder in lufthaltigem Wasser, so bilden sich zuerst leichte Flocken, welche das Hydrat des Oxyds zu sein scheinen, und hierauf fängt das Metall an, sich auf der Oberfläche mit feinen, hochgelben Krystallen von Wismuthoxyd zu bedecken. Kann dabei zugleich auch Kohlensäure einwirken, so bilden sich hier und da weisse Krystallblättchen, welche sowohl Kohlensäure als Was-

ser enthalten; und welche eine Verbindung des Carbonats mit dem Hydrat zu sein scheinen. Dabei wird die Oberfläche des Metalls rothbraun, welche Farbe nach einigen Monaten in's Veilchenblau und hierauf in's Himmelblau übergeht. Diese Farbenveränderung geht auch vor, wenn Kohlensäure dabei nicht mitwirkt, und sie geht mit der Zeit und in einer verkorkten Flasche in dunkel Braungrau über. Werden die Stücke herausgenommen und abgetrocknet, so findet man den neuen Ueberzug etwas krystallinisch, was der Anfang zur Bildung von Suboxyd zu sein scheint.

Das Blei mit rein metallischer Oberfläche bedeckt sich in feuchter Luft bald mit einem Häutchen von Suboxyd. Innerhalb einiger Stunden ist die Oberfläche schon gelblich, die hierauf nach einander die Farben des Regenbogens annimmt, bis sie mit der grauen Farbe des Suboxyds den Schluss macht, worauf das Häutchen nicht mehr dicker wird. Reines metallisches Blei fängt, wenn man es in reines, aber lufthaltiges Wasser legt, bald an, sich mit einer Wolke von Bleioxydhydrat zu umgeben, welches sich auch in dem Wasser löst, was dadurch eine schwache alkalische Reaction bekommt. W. Branden-
dorff fand, daß sich auch das geglühete Bleioxyd in Wasser löst, etwa 1 Theil in 7000 Theilen, und daß diese Lösung an der Luft durch Kohlensäure sogleich getrübt wird *) Ist Kohlensäuregas mit,

Blei.
Suboxyd des-
selben.

*) Brandencke und Siebold (Buchner's Report. 2te Reihe, III. 155, u. 174.) geben an, bei Versuchen über die Löslichkeit des Bleioxyds in reinem Wasser gefunden zu haben, daß es darin vollkommen unlöslich sei. Brandencke fand die Flüssigkeit wohl vor dem Filtriren alkalisch reagirend, aber nicht nachher. Dabei kann man wohl fragen, ob das Filtrirpapier so frei von Gyps und kohlensaurer Kalkerde gewesen

wirkend, so bilden sich kleine weisse Krystallblättchen, welche v. Bonsdorff als Hydro-Carbonat erkannte. Die kleinste Menge einer fremden Substanz, besonders salzartiger Natur, verhinderte die oxydirende Einwirkung des lufthaltigen Wassers auf das Blei. Salpetersaure Salze machen dabei jedoch eine Ausnahme, indem diese in ziemlich bedeutender Menge beigemischt werden können, ohne dafs dadurch die Oxydation verhindert werde. Diese Oxydation des Bleies ist so empfindlich für die Reinheit des Wassers, dafs man sie dafür als Reagens benutzen kann; wirft man nämlich etwas Feilspähne von Blei auf die Oberfläche von Wasser, so sieht man in einigen Minuten von jedem Theilchen eine weisse Wolke sich niedersenken, wenn das Wasser rein war; enthält aber das Wasser nur eine sehr kleine Menge eines schwefelsauren oder salzsauren Salzes, so erfolgt keine Veränderung.

v. Bonsdorff fand ferner, dafs auf Feilspähnen von Blei, wenn man sie, anstatt in lufthaltigem Wasser in völlig ungestörter Ruhe sich zu Hydrat oxydiren zu lassen, in eine mit Wasser beinahe vollgefüllte Flasche schüttet, sogleich darin verschließt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang schüttelt, blofs Suboxyd auf der Oberfläche, aber kein in Wasser aufgeschlämmtes Bleioxydhydrat entsteht. Den Verlauf hierbei erklärt v. Bonsdorff so, dafs, wenn die Bleikörner ruhig liegen, zwischen dem Blei und seinen oxydirten Theilen electriche Strömungen entstehen, welche auf gewissen Stellen eine höhere Oxydation bestimmen, welche, wie er gefunden hat, mit der Zeit bis

sei, dafs diese keine Veranlassung zur Abscheidung des Oxyds gegeben haben? Der geringste Gehalt fremder Substanzen in dem Wasser verhindert wenigstens die Auflösung des Oxyds.

bis zur Bildung von Mennige gehen kann, daß aber bei dem Schütteln diese Strömungen unaufhörlich gestört, und die Oberfläche der Bleikörner überall gerade zu Suboxyd oxydirt werden, welches, wenn es einmal entstanden ist, das Blei vor aller ferneren Oxydation schützt, wenn es auch mit dem Wasser in Ruhe gelassen wird.

Zink wird nicht in feuchter Luft oxydirt, schlägt sich aber Wasser darauf nieder, und kommt die Kohlensäure der Luft hinzu, so erhält es einen weißen Beschlag, welcher das gewöhnliche Hydrocarbonat ist.

Eisen wird ebenfalls nicht in feuchter Luft oxydirt, wenn es dabei nicht nass wird, sind aber Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigdämpfe u. s. w. gegenwärtig, so rostet es bald. Hat das Eisen Ritze, so entstehen darauf in feuchter Luft leicht Oxydpunkte, und sind diese einmal entstanden, so erstrecken sie sich weiter, vermuthlich durch eine electriche Tension zwischen dem Eisen und seinem Oxyd.

Fuchs *) hat zwei Methoden angegeben, um mit wenigen Kosten das Lithion aus Glimmer auszuscheiden: a) Der Lepidolith wird mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theilen ungelöschter Kalkerde $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden geglüht, und hierauf die Masse 2 bis 3 Monate lang der Einwirkung von feuchter Luft und Wasser ausgesetzt, mit welchem letzteren sie zuweilen begossen wird; aber so, daß das Wasser nicht abfließen kann. Dann wird sie zu Pulver zerrieben und mit Wasser behandelt, welches daraus sowohl Kali als Lithion auszieht, worauf die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockne verdunstet wird.

*Alkali bildende Metalle.
Lithion.*

*) Journ. für pract. Chemie, V. 320.

Der Rückstand ist ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Lithion, welche auf die Weise getrennt werden, daß man diese Salze mit Wasser und ein wenig Weingeist behandelt, worin sich das kohlensaure Kali, unter Zurücklassung des kohlensauren Lithions, auflöst. (b.) 7 Theile Lepidolith. werden mit 2 Theilen calcinirtem Vitriol geglüht, wobei man jedoch darauf zu achten hat, daß das Gemenge nicht schmilzt, wozu es Neigung hat. Die erkaltete und gepulverte Masse wird mit Wasser ausgekocht, worin sich schwefelsaures Kali und schwefelsaures Lithion auflösen, deren Lösung man zur Trockne verdunstet, und aus dem Rückstande das Lithionsalt mit Wasser, dem man vorher ein wenig Weingeist beigemischt hat, auszieht. Eine andere ebenfalls von Fuchs angegebene Methode, das Lithion darzustellen, werde ich in dem Artikel Mineralogie, beim Triphyllin anführen. (c.) Setter (e.) hat gefunden, daß Spodumen, als feines Pulver mit Kohle gemengt (am besten durch Vermischen mit Oel oder Zucker und nachheriges Verkohlen) in einem glühenden Porcellanrohr einem Strame von Chlorgas ausgesetzt, so leicht zersetzt werde, daß das Lithionsalz hierauf in Wasser aufgelöst und daraus abgeschieden werden kann. (d.) Phillips (***) hat die Krystalle des Baryterde- und des Strontianendehydrats analysirt, und gefunden, daß die ersten (54,2) und die letzteren (68,38 Proc. Wasser enthalten, was 10 Atomen Wasser entspricht, verbunden mit 1 Atom der alkalischen Erden. (Art. litus. ***) hat folgende Bereitungs-Methode

1. Baryt- und Strontianerdehydrat.

Baryt- und Strontianerdehydrat.

**) Journ. de Pharmacie, XXI. 150.

***) Journ. für pract. Chemie, VI. 174.

des Baryterdehydrats angegeben, welche recht anwendbar ist, wenn man sich nicht der von Thénard vorgeschriebenen Methode, nach welcher man salpetersaure Baryterde in einer Retorte von echtem Porcellan glüht, bedienen kann: Man vermischt 130 Theile krystallisirter salpetersaurer Baryterde mit $87\frac{1}{2}$ Theilen Eisenspäthe, und erhitzt das Gemenge in einem guten hessischen Tiegel, bis die Masse anfängt zu schmelzen. Nach dem Erkalten wird sie zu Pulver zerrieben und mit Wasser so lange ausgekocht, als frisches Wasser noch etwas auflöst. Die Lösung wird dann bis zu $\frac{2}{3}$ abgedunstet, und, vor Luftzutritt geschützt, erkalten gelassen, am besten an einem kalten Orte, oder durch künstliche Abkühlung. Hierzu wendet er ein Gemische von 48 bis 60 Theilen Wasser, 18 Theilen Salmiak und 24 Theilen Glaubersalz an. Das Hydrat krystallisirt in Prismen mit abgestumpften Kanten. Die Mutterlauge wird aufs Neue bis zu $\frac{2}{3}$ abgedunstet und krystallisiren gelassen, und dieses noch so oft wiederholt, als darin noch etwas zurück ist. Diese Krystalle bestehen aus 36 Proc. Baryterdehydrat und 64 Proc. Krystallwasser = $\text{BaH} + 16\text{H}$. Das Hydrat scheint also mit ungleichen Mengen Wassers krystallisiren zu können. Arthus bemerkt, daß, wenn die Lösung nicht stark abgekühlt würde, sondern langsamer bei gewöhnlicher Lufttemperatur krystallisire, octaëdrische Krystalle gebildet werden.

Vogel *) hat gefunden, daß, wenn man zu *Electronegative Metalle.*
2 Atomgewichten geschmolzenen Zinks 1 Atomge- *Arsenik.*
wicht fein zerriebenes metallisches Arsenik mischt, *Verbindung*
und die Masse mit einem irdenen Pfeifenstiel um- *desselben mit*

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 343.

Zink und mit rührt, die Verbindung beider Metalle nach einer Wasserstoff. Weile vor sich geht, wobei die Masse ohne Beihilfe äußerer Wärme in das heftigste Rothglühen geräth. Dabei wird ein wenig Arsenik verflüchtigt, das auf der Oberfläche der Masse mit einer blau-weißen Flamme verbrennt. Nimmt man gleiche Atomgewichte von beiden, so findet dasselbe Feuer-Phänomen statt, aber nicht so stark, und die Verbindung erstarrt früher. Antimon bringt nicht dieselbe Feuererscheinung hervor.

Zerreibt man die letztere Arsenikzinkverbindung, nämlich ZnAs , zu Pulver, und übergießt dieses mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Arsenikwasserstoffgas, welches keine Spur von freiem Wasserstoffgas enthält, und welches von schwefelsaurem Kupferoxyd vollständig absorbiert wird. Dies scheint also die vortheilhafteste Bereitungs-Methode des Arsenikwasserstoffgases zu sein. — Bei einigen Versuchen, welche Vogel mit dem Arsenikwasserstoffgase anstellte, fand er, daß es, dem Sonnenlichte ausgesetzt, ein schwarzes Pulver absetzt, welches beim Erhitzen mit Kupferoxyd keine Spur von Wasser gab, und also keinen Wasserstoff zu enthalten scheint; er hält es für Arseniksuboxyd. Auf welche Weise sich dieses in dem Arsenikwasserstoffgas bilden kann, ist nicht leicht zu erklären, zumal wenn kein Sauerstoff mit im Spiele war; und es, wie Vogel, von Arseniksuboxyd, welches in dem zur Zinkverbindung angewandten Arsenik enthalten gewesen wäre, abzuleiten, scheint mir aus theoretischen Gründen nicht zulässig zu sein. Es gelang Vogel nicht, das Gas weder durch Hitze noch durch Sonnenschein so vollkommen zu zersetzen, daß alles Arsenik abgeschieden, und sein Volum um 50 Proc. vermehrt wurde, wie Soubeiran ge-

funden hat. Die Volum-Vergrößerung des Gases ging nicht weiter, als bis zu 25 bis 30 Proc., und hierauf konnte durch Erhitzung nichts mehr abgeschieden werden, wiewohl das Gas noch eine Kupferlösung fällte.

Christison hat gefunden, daß die glasige arsenige Säure nicht weiß und unklar wird, wenn man sie unter destillirtem Wasser aufbewahrt. Nach 6 Jahre langer Aufbewahrung hatte sie sich glasig erhalten, ohne daß die schon vor dem Hineinlegen weiß gewordene Schicht an Dicke zugenommen hatte. Glasige arsenige Säure.

Berlin *) hat die Yttererde und ihre Salze untersucht. Aus diesen Versuchen führe ich hier in Betreff der Erde selbst das Folgende an: Die Erde wird auf die gewöhnliche Weise durch bernsteinsäures Kali von Eisenoxyd, und durch schwefelsäures Kali von Ceroxydul gereinigt. Die Lösung wird dann mit kaustischem Kali im Ueberschuß vermischt und mit dem Niederschlage digerirt, welcher dann abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird. Die geglühete Erde ist gewöhnlich röthbraun. Sie wird nun in der Kälte mit Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, behandelt, wobei Manganoxyd zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird mit viel Salmiak vermischt und hierauf mit kohlensäurem Natron versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird gewaschen, geglüht, und noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise behandelt, um in der Salmiakflüssigkeit auch die letzten Spuren von Mangan zurückzuhalten. Wenn man sie dann für rein hält, kann sie entweder mit Oxalsäure oder kaustischem Kali Yttererde.

*) K. Vet. Acad. Handl. 1835. p. 209.

gefällt werden. Die geglühete Erde, aus dem oxalsauren Salze, hat einen Stich in's Gelbe, von dem Hydrat ist sie gelb. Diese Farbe scheint der Erde anzugehören, und sie ist bei der aus dem Hydrat stärker, weil sie dichter ist. — Durch gelindes Glühen in einem Strom von Sauerstoff hat ein höherer Oxydationsgrad derselben nicht hervorgebracht werden können.

Schwefelarsenik.

Pfaff *) hat gefunden, daß, wenn eine Lösung der arsenigen Säure im Wasser mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, und der Niederschlag hierauf mit Wasser gekocht wird, sich etwas davon auflöst, was nach dem Verdunsten mit dunkler Farbe zurückbleibt. Dieses löst sich zum Theil wieder im Wasser auf, und wurde es mit ein wenig Salpetersäure versetzt, so zeigten Reagentien die Gegenwart von Schwefelsäure und arseniger Säure an. Wenn das Schwefelarsenik aufs Neue mit Wasser gekocht wurde, so löste sich bloß arsenige Säure auf. Beim dritten Male des Kochens löste sich wieder arsenige Säure auf; durch ferneres Kochen wurde dann aber nichts mehr aufgelöst. Pfaff zieht daraus den Schluß, daß das Schwefelarsenik dabei unter Zersetzung von Wasser in Schwefelwasserstoffgas und arsenige Säure verwandelt werde. Dabei bleibt es jedoch unerklärlich, warum die Zersetzung durch neues Wasser eine Grenze hatte.

Selen.
Abscheidung
desselben aus
Schwefelkies
und Trennung
von Tellur.

Wehrle **) hat gefunden, daß Selen aus selenhaltigem Bleiglanz oder Schwefelkies ausgezogen wird, wenn man diese mit Pottasche schmilzt, die Masse mit kochendem Wasser auszieht, und die erhaltene Lösung einige Tage der Luft aussetzt. Es

*) Pharmac. Centralblatt, 1835, p. 477.

**) Journ. für pract. Chemie, IV. 455.

hält daraus dann zuerst ein etwas schwefelhaltiges Selen und hierauf Schwefel allein nieder. Auf diese Weise erhielt er Selen sogar aus dem im Handel vorkommenden Schwefel.

Zur Scheidung des Tellurs vom Selen gibt er folgende Methode an: Sie werden in Königswasser aufgelöst und die Lösung gekocht, bis kein Chlor mehr fortgeht; das, was dabei überdestillirt, wird zu der Lösung zurückgegossen, worauf man flüssige schweflige Säure so lange zusetzt, als sich noch ein rother Niederschlag zeigt, und dieser anfängt schwarz zu werden durch anfangende Fällung des Tellurs. Dann wird alles einige Tage in Ruhe gelassen, während dessen das Tellur von der noch zurückgebliebenen verdünnten Salpetersäure wieder aufgelöst wird und tellurfrees Selen zurückbleibt.

Mañaguti *) hat das blaue Wolframoxyd und das rothe Wolframlchlorid untersucht. Nachdem er mehrere Methoden, das blaue stets gleich zu erhalten, versucht hatte, gelangte er zu folgender Bereitungsmethode: Reine Wolframsäure wurde in einer an eine Barometerröhre geblasene Glaskugel mit trockenem Wasserstoffgas bei einer Hitze reducirt, welche die Flamme einer gewöhnlichen einfachen Spirituslampe hervorbringt, womit so lange fortgefahren wurde, als sich noch Wasserdämpfe bildeten. In vier Versuchen fand er, daß 100 Theile Säure verloren hatten 3,024, 3,071, 3,067, 3,054; und daß sich das blaue Oxyd, wenn bei derselben Hitze Luft hindurchgeleitet wurde, genau wieder in 100 Theile Säure verwandelte. Dieses entspricht der Formel \bar{W} oder $\bar{W} + \bar{W}$. Mañaguti ist ge-

Wolfram.
Blaues Oxyd
und rothes
Chlorid des-
selben.

*) Annales de Ch. et de Phys. LX. 271.

neigt, es als einen besonderen Oxydationsgrad zu betrachten.

Das von Wöhler entdeckte rothe krystallisirte Chlorid, welches durch gelindes Erhitzen des Schwefelwolframs in einem Strom von Chlorgas erhalten wird, ist ebenfalls von ihm analysirt worden; nach ihm hat es die dem blauen Oxyde entsprechende Zusammensetzung, nämlich WCl^5 . Er analysirte es durch Zersetzung mit Wasser und durch Glühen und Wägen der erhaltenen Wolframsäure, und fand durch drei sehr wohl übereinstimmende Versuche, wovon einer 51,61 Metall und 48,39 Chlor gab, diese Formel bestätigt. Er bemerkt jedoch, daß er Wöhler's Angabe, daß dieses Chlorid durch Wasser in Wolframsäure und Salzsäure zersetzt werde, richtig befunden habe; was nicht mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt, aber er überläßt es glücklicheren Forschern, beide mit einander in Einklang zu bringen. Dieses ist jedoch unmöglich; eine von beiden muß nothwendig unrichtig sein. Da gegen die Analyse kein gegründeter Einwand gemacht werden zu können scheint, so hätte das Zersetzungsproduct durch Wasser näher untersucht werden müssen. Er fand zwar, daß das Wasser nichts anderes als Salzsäure enthielt; aber der weiße Niederschlag brauchte nicht nöthwendig Wolframsäure zu sein. Er konnte ein farbloses Hydrat des blauen Oxyds sein, welches sich erst während der Behandlung höher oxydirte.

Auch hat er die anderen Chlorverbindungen analysirt. Das Chlorür gab ein wenig zu viel Chlor, was deutlich eine Folge der Schwierigkeit ist, das Chlorgas vollkommen mit dem Metalle zu sättigen. Die Analyse des Chlorids stimmte genau mit der Berechnung überein.

Darauf analysirte er die von Wöhler entdeckte goldfarbene Verbindung, welche durch Zusammenschmelzen von zweifach wolframsaurem Natron mit viel Wolframsäure und Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wird. Diesen Körper wurde durch Schmelzen mit Schwefel in ein Schwefelsalz verwandelt; und dieses dann auf die Weise analysirt, daß sowohl das Wolfram, als auch das Natron bestimmt wurde. Der Verlust war dann Sauerstoff. Wöhler bestimmte nur das Wolfram und berechnete das Natron. Aus Malaguti's Versuch folgt, daß diese Verbindung nicht Wolframoxydnatron sein kann. Er fand sie nämlich bestehend aus 6,03 Natron, 74,33 Wolfram und 19,64 Sauerstoff = $\text{Na W} + \text{W W}$, was nach der Rechnung 6,136 Natron, 74,678 Wolfram und 18,986 Sauerstoff gibt.

Die im vorigen Jahresberichte mitgetheilte Angabe von Brett und Bird, daß in der Masse, woraus die hessischen Tiegel verfertigt werden, Titan enthalten sei, hat Wöhler *) geprüft und unrichtig befunden. Die Gründe, aus welchen Brett und Bird auf einen Titangehalt schlossen, passen eben so gut auf Kieselerde und Thonerde.

Döbereiner **) gibt an, daß Osmium-Iridium durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum auf die Weise zersetzt wird, daß der nach Auslaugung des Schwefelalkali's bleibende Rückstand durch einmaliges Glühen mit 1 Theil kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter oxydirt werden kann. Die Lösung des Schwefelalkali's ist dunkelgrün und gibt

Titan in hessischer Tiegelmasse.

Electropositive Metalle.
Iridium und Osmium.

*) Poggend. Annal. XXXV. 527.

**) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

mit Säuren einen dunkelgrauen Niederschlag von Schwefelmetallen.

Er gibt ferner an, daß das Osmium mit Leichtigkeit durch sehr wenig Ameisensäure metallisch gefällt werde, auch wenn die Lösung einen großen Ueberschuß von Kali enthalte. Das Metall fällt dann in Gestalt eines tief dunkelblauen Pulvers nieder, welches keinen Sauerstoff enthält, und welches so verbrennlich ist, daß es mit chlorsaurem Kali zerpufft, wenn dieses damit gemischt und erhitzt wird.

Platin, auf
nassem Wege
reducirt.

Er hat ferner das Nähere der Versuche mitgetheilt, deren Resultate ich im letzten Jahresb., p. 151., anführte *). Das durch Ameisensäure gefällte Platin absorbirt kein Wasserstoffgas, dagegen absorbiren 10 Gran des durch Zink gefällten Platins 0,42, des durch Zucker gefällten 0,75, und des nach Edm. Davy aus einer Lösung des schwefelsauren Platinoxyds in Alkohol gefällten 1,10 Cubic Zoll Wasserstoffgas. Als er ihre Eigenschaft, Sauerstoffgas zu condensiren, untersuchte, fand er, daß dasselbe in absolut gleicher Menge aufgenommen wurde.

Die Eigenschaft der Salzsäure, ein damit über-gossenes poröses Platin unwirksam zu machen, beruht darauf, daß der Sauerstoff in seinen Poren den Wasserstoff der Salzsäure oxydirt, während Chlorid, besonders aber Chlortür gebildet wird, womit sich die Poren ausfüllen. Daher muß die Masse nachher mit kohlensaurem Kali oder Natron ausgekocht werden, um ihr die frühere Eigenschaft wieder zu ertheilen. Der im vorigen Jahresb., p. 152., angeführte blitzähnliche Schein, welcher entsteht, wenn das neubereitete Platinpulver zum ersten Male

*) Annal. der Pharmacie, XIV. 10.

gefüht wird, beruht auf einer Portion darin eingeschlossener Kohle, welche auf Kosten des aufgesogenen Sauerstoffs verbrannt wird. Das Platinpulver hat nach Einsaugung von Sauerstoffgas die Eigenschaft, auch Oxalsäure langsam in Kohlensäure zu verwandeln; selbst oxalsäure und ameisensäure Salze verwandeln sich damit in kohlensäure Salze.

Er hat ferner dasjenige Platin näher untersucht *), welches durch Reduction des Platinoxyd-Eisenoxyds mit Wasserstoffgas und Ausziehen des Eisens mittelst Salzsäure erhalten wird. Er fand, daß dieses Platin, unabhängig von dem nach Bous-singault's Versuchen darin zurückgehaltenen Eisen (Jahresh. 1835, p. 122.), die Eigenschaft hat, Sauerstoffgas zu absorbiren, dessen heftige Entwicklung die Ursache des explodirenden Zerspringens ist, welche die Masse beim Erhitzen zeigt.

Nach Döbereiner's **) Erfahrung: kann das Platin leicht von Iridium, Rhodium, Palladium, Kupfer und Eisen getrennt werden, wenn man die gemeinschaftliche Auflösung derselben mit einer sehr dünnen Kalkmilch fällt, welche das Platin nicht ausscheidet, bevor die Lösung nicht der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Wenn die filtrirte Auflösung hierauf mit Salzsäure sauer gemacht und mit Zink gefällt wird, so erhält man das Platin so fein zertheilt, daß es, nach Ausziehung des Palladiums mit Salpetersäure und nachherigem Behandeln mit kaustischem Kali, ein ausgezeichnetes Vermögen besitzt, Sauerstoffgas zu condensiren.

Döbereiner hat den chromgelben Niederschlag analysirt, welcher durch Vermischung und

Trennung des
Platins von
Iridium.

Platinoxyd-
Natron.

*) Poggend. Annal. XXXVI. 308.

**) Annal. der Pharmacie, XIV. 17.

langes Digeriren des Platinchlorids mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß entsteht. Er besteht aus 79,99 Platinoxyd, 7,44 Natron, und 12,57 Wasser = $\text{Na Pt}^2 + 6\text{H}$. Mit verdünnten Sauerstoffsäuren kann man das Natron vollkommen daraus ausziehen, ohne daß sie etwas von dem Oxyd auflösen, und hat man sowohl das Platinchlorid als die Natronlösung sehr concentrirt angewandt, und dampft man sie zur Trockne ab, so erhält man das Oxyd von solcher Dichtigkeit, daß man selbst concentrirte Salpetersäure zum Ausziehen des Alkali's anwenden kann, ohne Oxyd aufzulösen.

Platinoxyd-
Kalkerde.

Die im Jahresb. 1834, p. 141., erwähnte Verbindung, welche niederfällt, wenn eine Lösung von Platinchlorid zuerst mit Kalkmilch versetzt, dann filtrirt, mit Kalkwasser vermischt und nun dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichts ausgesetzt wird, ist von Döbereiner analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Platin	53,023
Sauerstoff . . .	8,637
Kalkerde	12,664
Chlor	9,368
Wasser	17,650
	<hr/> 101,342

Zieht man von diesem Resultat 2,111 Sauerstoff als Aequivalent für Chlor ab, so bleiben 99,251, woraus sich dann ein Verlust von 0,749 ergibt. Eine spätere Analyse ist von Döbereiner d. J. *) angestellt worden; diese gab 62,38 Platinoxyd, 9,35 Chlor, 12,68 Kalkerde und 17,37 Wasser. Döbereiner drückt diese Zusammensetzung mit der fol-

*) Annal. der Pharmacie, XIV. 252.

genden Formel aus: $3\text{CaCl} + 2\text{CaPt} + 24\text{H}$. Inzwischen sieht er diese Zahlen nicht als zuverlässig an.

Das Iridiumoxyd gibt mit Kalberde keine entsprechende Verbindung. Das Palladiumoxydul aber, welches nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile durch die Kalkmilch abgeschieden wird, besitzt eine beinahe weiße Farbe und enthält Kalkerde; es scheint eine der Platinverbindung entsprechende Verbindung zu sein.

Musket*) hat gefunden, daß zinnhaltiges Kupfer, welches 2½ bis 3 Proc. Zinn enthält, dem Einflusse der Salzsäure besser widersteht, als reines Kupfer, so daß beide Kupferarten in derselben GröÙe und Form, einige Tage lang der Einwirkung ein und derselben Art Salzsäure ausgesetzt, ungleich an Gewicht verloren, das reine Kupfer nämlich doppelt so viel und darüber, als das zinnhaltige; bei Musket's Versuchen verlor das reine Kupfer 45, und das zinnhaltige nur 17 Proc. Daraus schließt er, daß das letztere weniger der Oxydation ausgesetzt sei, wenn es zu Schiffsbolzen und Beschlagsplatten angewandt werde. Dieses Resultat scheint mit dem von Humphry Davy im Widerspruch zu stehen, welcher fand, daß das unreine Kupfer in Salzwasser aus dem Grunde viel schneller zerfressen werde, weil das reine Kupfer negativ electrisch würde gegen kleine, in dem Metall sitzende, während seiner Erstarrung abgeschiedene Punkte von Legierungen mit Zinn und anderen oxydirbaren Metallen, die positiv electrisch werden, und daß kleine, beständige, hydro-electrische Ströme die vielen Lö-

Kupfer.
Chemische
Prüfung sei-
ner Anwend-
barkeit zum
Schiffbe-
schlag.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 444.

dene Zustand bei gleich zusammengesetzten Körpern ist es, welchen wir Isomerie nennen. Graham hat auf eine höchst interessante Weise verschiedene Wirkungen der Isomerie erforscht; aber er hat offenbar darin Unrecht, daß er die Folgen davon als ihre Ursache betrachtet. Nach seiner Ansicht soll fatisirte Traubensäure dasselbe sein, was krystallisirte Weinsäure ist; wir wissen aber, daß diese zwei Säuren von gleicher Zusammensetzung Salze von verschiedenen Eigenschaften bilden, aber mit einer absolut gleichen Anzahl von Atomen der Base und des Wassers. Ich wiederhole hier, was ich im letzten Jahresberichte bei Faraday's Erklärung der Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu condensiren, andeutete, daß darin mehr wissenschaftliche Klarheit liege, einzusehen, was noch nicht genügend erklärt werden kann, als in der Meinung, durch Speculation das ausgemittelt zu haben, zu dessen Ausmittlung die Wissenschaft noch keinen Schlüssel geliefert hat.

Kobalt.
Oxyde des-
selben.

Die verschieden gefärbten Oxyde und Hydrate des Kobalts sind sehr lange mit einer Unbestimmtheit bekannt gewesen, daß eine neue Untersuchung erforderlich wurde. Diese ist nun von Winkelblech *) unternommen, und, wie es scheint, mit vieler Geschicklichkeit ausgeführt worden. Nach Protist nahm man bekanntlich an, daß das Kobaltoxyd 2 Hydrate bilde, ein blaues und ein röthes, so wie auch, daß das blaue in der Luft höher oxydirt und zum grünen Oxyd werde. Winkelblech hat gezeigt, daß nur das rothe ein Hydrat des Kobaltoxyds ist. Es wird erhalten, wenn man eine

*) Annal. der Pharmacie, XII. 148. 253.

Kobaltauflösung in der Wärme mit kaustischem Alkali fällt; in der Kälte entsteht aber nur ein blauer Niederschlag, auch wenn concentrirtes kaustisches Kali im Ueberschuss angewandt wird.

Das Kobaltoxydhydrat ist rosenroth, wird in der Luft nicht höher oxydirt, und von kaustischem Ammoniak bei Abschlufs der Luft nicht aufgelöst, es löst sich aber darin auf, wenn Ammoniaksalze zugegen sind; bei Luftzutritt löst es sich mit schmutzig-brauner Farbe auf. Dieses Hydrat besteht aus 80,656 Theilen Oxyd und 19,344 Theilen Wasser = CoH . Der rosenrothe Niederschlag, welcher durch Fällung eines Kobaltsalzes mit kohlen-saurem Alkali erhalten wird, ist kein Hydrat, sondern eine Verbindung des Hydrats mit einem Carbonat. Er fand dafür die Zusammensetzung, welche bereits schon Setterberg (Jahresb. 1831, p. 132.) gefunden hat, $= 2\text{Co}\ddot{\text{C}} + 3\text{CoH} + \text{H}$.

Der blaue Niederschlag ist immer ein basisches Salz. Man erhält es am besten aus salpetersaurem Kobaltoxyd, welches, nachdem seine Lösung durch Kochen von Luft befreit und in einem verschlossenen Gefäße erkaltet ist, mit Ammoniak so gefällt werden kann, daß die überstehende klare Flüssigkeit farblos ist. Es ist fünffach basisches salpetersaures Kobaltoxyd. Sobald es an die Luft kommt, wird es höher oxydirt, oder wird zuerst etwas purpurfarbig, dann grün, und endlich nach langer Zeit gelb. Dieses Salz besteht nach einer genau angestellten Analyse aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd	69,415	69,178	6	69,422
Salpetersäure	16,500	16,582	1	16,703
Wasser	13,875	14,085	5	13,875

Es ist also $= \text{Co}\ddot{\text{N}} + 5\text{CoH}$. — Der blaue Körper, welcher durch Behandlung des oxalsauren Kobaltoxyds mit kaustischem Kali in der Kälte erhalten wird, muß sorgfältig vor Temperatur-Erhöhung geschützt werden, weil er sonst in Hydrat übergeht und roth wird. Er ist zweifach basisches oxalsaures Kobaltoxyd.

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd	67,632	67,469	3	67,487
Oxalsäure	22,125	22,024	1	21,723
Wasser	10,790	10,243	2	10,507

Dieses gibt die Formel $= \text{Co}\ddot{\text{C}} + 2\text{CoH}$.

Oxydal-
oxyde.

Die grüne Farbe, welche die basischen blauen Kobaltsalze durch Oxydation in der Luft annehmen, gehört wirklich einer Einmischung eines höheren Oxyds an; aber um diese Farbe hervorzubringen, bedarf es nur einer so kleinen Menge davon, daß, wenn diese grüne Lösung mit Oxalsäure gekocht wird, wodurch oxalsaures Kobaltoxyd und eine grüne Lösung gebildet werden, welche letztere bei fortgesetztem Kochen Kohlensäure ausgibt und oxalsaures Kobaltoxyd fallen läßt, die entwickelte Kohlensäure nur $\frac{1}{4}$ Proc. Sauerstoff im Ueberschuß entspricht. Diese Menge ist also so gering, daß nicht bestimmt werden kann, in welchem Atom-Verhältnisse die grüne Verbindung zusammengesetzt sein kann.

Wird der grüne Körper lange dem Einfluß von lufthaltigem Wasser ausgesetzt, so wird er am Ende gelb. Ist dazu basisches salpetersaures Kobaltoxyd angewandt worden, so ist die Flüssigkeit von aufgelöstem salpetersauren Kobaltoxyd roth gefärbt. Auch dieses gelbe Oxyd hat eine Zusammensetzung, welche nicht so leicht zu bestimmen ist, weil es Salpetersäure und überschüssigen Sauerstoff zugleich

enthält. Nach einem von Winkelblech angeführten Versuch soll es zusammengesetzt betrachtet werden können aus $\text{Co}^{\text{N}} + \text{Co}^{\text{Co}}$; gleichwohl kann es aber auch $\text{Co}^{\text{N}} + \text{Co}^{\text{Co}}$ sein.

Wenn fein zertheiltes Kobalt, wie es z. B. durch Reduction des Kobaltoxyds oder dessen Hydrats mittelst Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze erhalten wird, der freien Oxydation bei starkem Rothglühen ausgesetzt wird, so hört seine Gewichtszunahme auf, wenn 100 Theile Kobalt 32 Theile Sauerstoffgas aufgenommen haben. Dieses ist $\frac{1}{4}$ mehr als zur Bildung von Kobaltoxyd erforderlich ist. Das Pulver ist sammetschwarz, und da es bei drei Versuchen bei demselben Punkte in der Gewichtsvermehrung stehen blieb, so hält es Winkelblech für eine bestimmte Verbindung. Diese kann mit $\text{Co} + 4\text{Co}$ ausgedrückt werden; wenn aber dieses Oxyd so lange in ganz schwachem Glühen erhalten wird, als es an Gewicht noch etwas zunimmt, so nehmen 100 Theile Kobalt 36,2 Theile Sauerstoff auf, was $\frac{1}{4}$ mehr ist, als zur Bildung von Oxyd nöthig wäre, und entspricht also der für manche Metalle gewöhnlichen Verbindung von 3 Atomen Metall mit 4 Atomen Sauerstoff = Co^{Co} . Dieses Oxyd gibt mit Oxalsäure ein eignes grünes Salz, welches bei den Salzen erwähnt werden soll.

Winkelblech fand, daß, wenn salpetersaures Kobaltoxyd in gelinder Hitze geschmolzen wird, Stickoxydgas und salpetrige Säure entwickelt werden, und sich metallisch glänzende Körner absetzen, bis zuletzt die ganze Masse stahlgrau und fest geworden ist. Sie hält hartnäckig Salpetersäure zurück, und muß daher zum feinen Pulver zerrieben und nachher unter Umrühren so lange gelinde er-

Höheres
Kobaltoxyd.

hitzt werden, als noch salpetrige Säure fortgeht. Beim Glühen gibt dieses Oxyd Sauerstoff und verwandelt sich in Oxydoxydul. Von 2 Analysen, wovon die eine durch Reduction mit Wasserstoffgas gemacht wurde, erhielt er dafür folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobalt	70,833	71,043	2	71,098
Sauerstoff	29,000	29,101	3	28,902

In Betreff seiner Zusammensetzung ist es also dem Eisenoxyd analog, nämlich $= \text{Co}$.

Die Existenz dieses Oxyds veranlafte Winkelblech, die Nomenclatur der Kobaltoxyde zu verändern, und er nennt daher das gewöhnliche Kobaltoxyd jetzt Kobaltoxydul. Diese Bezeichnung muß beim Nickel und Kobalt mit um so viel größerem Rechte nachgeahmt werden, als dadurch die Nomenclatur mit der der Eisen- und Manganoxyde in Uebereinstimmung kommt. Ich werde also in dem Folgenden von dieser Veränderung Gebrauch machen.

Das Kobaltoxyd kann in Gestalt von Hydrat erhalten werden, wenn Kobaltoxydul durch Chlor oxydirt wird, entweder auf die Weise, daß man in ein Gemisch von seinem Hydrat und Wasser einen Strom Chlorgas bis zur völligen Sättigung einleitet, oder indem man eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit einem Gemisch von unterchlorigsaurem Natron und kaustischem Kali fällt. Ohne Kalizusatz würde eine Portion des Oxyds in der frei werdenden Salpetersäure aufgelöst bleiben. Um der Unsicherheit in dem Resultate, welche Hefs's Arbeit über dieses Oxydhydrat (Jahresbericht 1834, p. 119.) darbietet, zu entgegen, analysirte er es mit

Oxalsäure, wobei er Kohlensäuregas, welches $\frac{1}{4}$ von seinem Volum Sauerstoffgas entsprach, und oxalsaures Kobaltoxyd von bekanntem Kobaltgehalt erhielt. Auf diese Weise fand er, daß das Hydrat besteht aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kobalt	53,975	53,689	2	53,655
Sauerstoff	21,351	21,891	3	21,810
Wasser	24,504	24,420	3	24,534

Es besteht also aus $\ddot{\text{Co}}\text{H}^{\text{s}}$.

Das Kobaltoxydhydrat hat folgende Eigenschaften: Es wird nicht von Ammoniak aufgelöst, wodurch es sich von dem des Nickels unterscheidet, sondern es zersetzt das Ammoniak, wird dabei reducirt und löst sich in dem übrigen Ammoniak auf. Dagegen wird es beim Erwärmen von einer concentrirten Lösung des oxalsauren Ammoniaks unter Entwicklung von Ammoniak zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst. Oxalsäure löst das Oxyd zu einem grünen Salze auf, wobei jedoch Oxyd und Säure reducirt werden zu Oxydoxydul. Weinsäure, Citronensäure und Traubensäure werden auf Kosten seines Sauerstoffs zersetzt, und Oxydul wird dann in den übrig gebliebenen Theilen der Säuren aufgelöst. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure verbinden sich mit dem Kobaltoxyde; die Lösung ist braun, wird aber durch Licht und Wärme so leicht zersetzt, daß ein oxydulfreies Salz damit schwerlich erhalten werden kann. Auch Salzsäure löst dieses Oxyd in der Kälte auf; es wird aber darin bald unter Entwicklung von Chlor zersetzt. Auf trockenem Wege kann eine dem Oxyd entsprechende Chlorverbindung nicht hervorgebracht werden. Essigsäure löst das noch feuchte Hydrat lang-

sam, aber vollständig und mit einer so intensiv braunen Farbe auf, daß einige wenige Tropfen dieser Lösung einer ganzen Bouteille Wasser eine weingelbe Farbe ertheilen. Diese Lösung erträgt das Kochen, ohne zersetzt zu werden; durch eine lange fortgesetzte Einwirkung des Sonnenlichts wird sie aber allmählig desoxydirt. Ein geringer Mangengehalt benimmt dem Kobaltoxydhydrat gänzlich seine Löslichkeit in Essigsäure. Diese braune Lösung wird sowohl durch kaustische, wie kohlensaure Alkalien mit brauner Farbe gefällt, und so auch durch Ammoniak; hierdurch wird sie aber nur partiell gefällt. Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat fällen sie mit schwarzer Farbe. Oxalsäure Salze nehmen davon allmählig eine grüne Farbe an. Salze mit Mineralsäuren bilden darin allmählig Kobaltoxydulsalz. Durch Jodnatrium wird sie rothgelb; phosphorsaures und arseniksaures Kali geben einen braunen, und Cyaneisenkalium einen dunkelrothen Niederschlag. Ein Ueberschuß des Fällungsmittels nimmt das Cyan aus dem Gefällten, und verwandelt sich damit in Kaliumeisencyanid, während der Niederschlag dadurch zu Kaliumkobaltcyanür wird. Uebrigens ist es bekannt, daß es ein von L. Gmelin entdecktes lösliches Doppelsalz gibt, welches Kobaltcyanid enthält.

Kobaltsäure
existirt wahr-
scheinlich
nicht.

Die vermuthete Existenz einer Kobaltsäure hält Winkelblech für zweifelhaft, denn sie kann nicht allein in Verbindung mit Basen erhalten werden sie fällt kein Erd- oder Metallsalz, die Lösungen aber, welche man als Kobaltsäure enthaltend betrachten kann, geben mit kaustischem Kali einen braunen Niederschlag, welcher nach den übereinstimmenden Resultaten von zwei Analysen $= \text{CoH}^3$ ist. Wenn das Oxyd mit Ammoniak gefällt wird,

so entsteht keine Gasentwicklung, zum Beweise, daß die Flüssigkeit keinen höheren Oxydationsgrad enthält, welcher im Fällungsmomente zersetzt würde.

Winkelblech hat ferner den Niederschlag analysirt, welcher in Auflösungen von Nickelsalzen durch unterchlorigsaures Natron und kautistisches Kali entsteht. Die Analyse desselben wurde mit Oxalsäure gemacht, welche dabei nicht, wie beim Kobalt, ein Salz von Oxyduloxyd gab. Er ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Nickel	53,856	2	53,701
Sauerstoff	22,031	3	21,790
Wasser	24,133	3	24,509

Er ist also $= \text{NiH}^3$.

Winkelblech fand ferner, daß, wenn ein Manganoxydulsalz mit Kali und unterchlorigsaurem Natron gefällt wird, man ein Mangansuperoxydhydrat erhält, welches sich mit außerordentlicher Leichtigkeit und unter starker Erhitzung in Oxalsäure auflöst. Dieses Hydrat hatte eine andere Zusammensetzung, als dasjenige, welches wir vorher gekannt haben, und welches von Berthier und Mitscherlich analysirt worden ist. Er fand es nämlich zusammengesetzt aus 9,4 Procent Wasser und 90,489 Procent Mangansuperoxyd $= \text{MnH}$ oder $\text{Mn}^{\cdot}\text{H}$.

Mangan.
Hydrat seines
Superoxyds.

Bisher hat man allgemein angenommen, daß Eisen und Kupfer nicht zusammengeschmolzen werden könnten. Diese Meinung gründet sich darauf, daß wenn man Eisen und Kupfer auf einem Gebläseheerd zusammenschmilzt, man Gußeisen erhält, welches nur mit geringen Spuren von Kupfer verbunden ist; beide Metalle bleiben getrennt, wiewohl

Eisen.
Legirung des
selben mit
Kupfer.

eines durch das andere verunreinigt. Mushet *) hat nun gezeigt, daß Stabeisen und Kupfer durch Zusammenschmelzen in allen Verhältnissen legirt werden können, daß aber das Hinzukommen von Kohle die Bildung von Gußeisen und Ausscheidung von Kupfer bewirkt. Gleiche Theile Kupfer und Stabeisen haben eine viel intensivere rothe Farbe, als Kupfer allein; über diese Menge hinaus wird die Farbe der Legirung blasser. Das Gemisch aus gleichen Theilen Eisen und Kupfer hat viel Festigkeit, wird aber die Menge des Eisens vermehrt, so wird die Legirung spröder. Auch Stahl kann mit Kupfer zusammengeschmolzen werden. 95 Theile Stahl geben, mit 5 Theilen Kupfer zusammengeschmolzen, eine dem Gußstahl ähnliche Legirung; ein Gemisch aber von 90 Theilen Stahl und 10 Theilen Kupfer hat eine deutlich weniger stahlartige Krystallisation, und hier und da sind Kupferpunkte zu bemerken. Mit 20 Proc. Kupfer erhält man eine Masse, die auf einer gefeilten Fläche einen Stich in's Kupferfarbene besitzt, auf dem Bruche aber gleichförmig körnig ist. Bei $\frac{1}{3}$ Kupfer aber wird beim Schmelzen viel Kupfer ausgeschieden, welches dann unter dem Stahlregulus liegt.

Eisenoxyd-
oxydul.

Laurent und Holms **) haben die octaëdrischen Krystalle analysirt, welche sich nicht selten beim Rösten von Eisenerzen bilden. Sie bestehen aus 58 Th. Eisenoxyd, 35 Th. Eisenoxydul und 7 Th. Kieselerde, und entsprechen daher der Formel $3\text{FeFe} + \text{Fe}^3\text{Si}^2$. Hierbei kann man wohl fragen, ob der Kieselerdegehalt richtig ausgezogen sei? In Analogie mit dem Verhältniß, welches bei den Gra-

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 81.

**) Annales de Ch. et de Ph. LX. 330.

naten statt zu finden scheint, deutet die Krystallform auf $\text{FeFe} + \text{FeSi}$. Wahrscheinlich sind die Eisenniederschläge nicht von Neuem aufgelöst und abgedunstet worden.

Persoz *) hat Versuche angestellt, um die relative Verwandtschaft verschiedener Erden und Metalloxyde zur Salzsäure und Salpetersäure zu bestimmen. Er fing damit an zu untersuchen, welche von ihnen durch Kupferoxyd gefällt, und welche dadurch nicht gefällt werden, und untersuchte hierauf jede Klasse für sich.

Salze im Allgemeinen.
Relative Verwandtschaft verschiedener Basen zur Salzsäure und Salpetersäure.

Die relative Verwandtschaft der durch Kupferoxyd nicht fällbaren Oxyde scheint in folgender Ordnung zu stehen:

Mit Salpetersäure.	Mit Salzsäure.
Talkerde	Talkerde
Silberoxyd	Kobaltoxydul
Kobaltoxydul	Nickeloxydul
Nickeloxydul	Quecksilberoxyd
Ceroxydul	Ceroxydul
Zinkoxyd	Zinkoxyd
Manganoxydul	Manganoxydul
Bleioxyd	Eisenoxydul
Cadmiumoxyd	Uranoxydul
Kupferoxyd	Kupferoxydul.

Die relative Verwandtschaft der durch Kupferoxyd fällbaren steht in folgender Ordnung:

Mit Salpetersäure.	Mit Salzsäure.
Beryllerde	Zinnoxydul
Thonerde	Beryllerde
Uranoxyd	Thonerde
Chromoxyd (grünes)	Uranoxyd

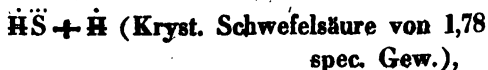
*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 180.

Mit Salpetersäure.	Mit Salzsäure.
Quecksilberoxydul	Chromoxyd
Quecksilberoxyd	Eisenoxyd
Eisenoxyd	Zinnoxid
Wismuthoxyd	Wismuthoxyd
	Antimonoxyd.

Aus diesen Verhältnissen hat er Resultate entnommen, die bei chemischen Analysen anwendbar sind, und die ich an ihrem Orte anführen werde.

Krystallwasser
in schwefelsauren
Salzen.

Graham *) hat eine sehr interessante Untersuchung über das Krystallwasser in verschiedenen schwefelsauren Salzen mitgetheilt. Er hat gefunden, daß schwefelsaures Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul eins ihrer Wasseratome mit einer so ausgezeichnet größeren Kraft, als die anderen, gebunden enthalten, daß er sich dadurch zum Schlufs berechtigt glaubt, dieses Wasseratom sei darin als Basis enthalten. Wenn die übrigen Wasseratome bei einer Temperatur unter 100° fortgehen, so bedarf dieses ein Atom eine Temperatur von etwa +225°, um ausgetrieben zu werden. Werden diese Salze mit 1 Atom schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Natron verbunden, so ersetzen diese jenes Atom Wasser, so daß dann alle Wasseratome jener Salze eben so leicht fortgehen, wie die übrigen Krystallwasser-Atome in dem einfachen Salze. Zur Vergleichung stellt er auf:



und zur Vergleichung des Krystallwassers:

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 327 u. 417.



Inzwischen fügt er hinzu, daß daraus nicht allgemeine Schlüsse gezogen werden könnten, weil dieses Verhältniß nur für schwefelsaure Salze gelte, und bei anderen Säuren Abweichungen zeige.

Doppelsalze von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd erhielt er durch Verdunstung einer sauren Auflösung zur Krystallisation. Mit Schwefelsäure als Mutterlauge wird das Doppelsalz krystallisirt erhalten; durch Wasser aber wird es zersetzt. Dasselbe Verhalten fand er bei dem sauren schwefelsauren Natron.

Gyps, welcher 2 Atome Wasser enthält, verliert das eine wenig über $+100^{\circ}$, und behält das andere, bis die Temperatur $+138^{\circ}$ erreicht hat. Daß der schwefelsaure Kalk kein entsprechendes Doppelsalz bildet, leitet er davon her, daß diese Basis in Verbindung mit Schwefelsäure kein anderes Wasser, als das, was er salinisches Wasser nennt, bindet, und welches von anderen Salzen ersetzt werden kann. Für die Theorie der Wissenschaft kann eine Fortsetzung dieser Untersuchungen interessant werden, wiewohl jetzt noch nicht vor auszusehen ist, wohin sie führen werde.

Legrand *) hat über den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen von verschiedenen Sättigungsgraden Versuche angestellt. Diese Versuche scheinen mit viel Genauigkeit durchgeführt zu sein. Legrand gibt an, daß das Thermometer ein eben so sicheres Mittel sein könne, um den Salzgehalt in einer kochenden Flüssigkeit zu erkennen, als das

Siedepunkte
verschiedener
Salzlösungen.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 423.

Aräometer, und glaubt, daß es in vielen Fällen bequemer sei als dieses, welches in Fabriken gebraucht zu werden pflegt. Er fand, daß verschiedene Salze vorzugsweise ein stossendes Kochen bewirken, worin das neutrale weinsaure Kali alle anderen übertrifft. Dieses stossende Kochen kann durch Einlegen von Metallstückchen vermieden werden; man sollte glauben, daß sich hierzu Platin am besten eigne, Legendier aber fand dies nicht, sondern, daß Zink und hiernach Eisen alle anderen übertreffe, wiewohl sie dabei fast gar nicht von der Flüssigkeit chemisch angegriffen werden. Bei einigen Salzen bemerkte er auch, daß, wenn man davon so viel der Flüssigkeit zusetzt, um eine beim Kochpunkt gesättigte Lösung zu erhalten, die Temperatur bisweilen über den Kochpunkt stieg. Bei einer Lösung von kohlensaurem Kali stieg die Temperatur auf $+140^{\circ}$, aber dann schlug sich auf einmal eine ganze Masse Salz nieder, und das Kochen glich einen Augenblick lang einem Aufbrausen, bis die Temperatur auf $+135^{\circ}$ sank, wo sie sich ferner erhielt. Er fand ferner, daß die Temperatur, bei welcher gesättigte Lösungen kochen, hinreicht, um alles darin enthaltene Krystallwasser auszutreiben. Dies möchte jedoch nur für diejenigen Fälle richtig sein, wo das Salz, welches sich während des Kochens absetzt, kein chemisch gebundenes Wasser enthält, wie dieses öfters der Fall ist.

Er hat eine große Menge Salz und eine große Anzahl von Sättigungsgraden ihrer Lösungen untersucht. Ich werde hier nur den Kochpunkt der gesättigten Lösung und den Salzgehalt auf 100 Theile reines Wasser anführen.

Namen der Salze.	Salzgehalt.	Siedepunkt.
Kochsalz	41,2	108°,4
Chlorkalium	59,4	108,3
Chlorbarium	60,1	104,4
Kohlensaures Natron	48,5	104,63
Phosphorsaures Natron *)	112,6	106,6
Chlorsaures Kali	61,5	104,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Salpetersaures Natron	224,8	121,0
Krystallisirtes salpetersaures Am- moniak	2084,0	164,0
Salmiak	88,9	114,2
Chlorstrontium	117,5	117,85
Chlorcalcium	325,0	179,5
Weinsaures Kali	296,2	114,7
Kohlensaures Kali	205,0	135,0
Salpetersaure Kalkerde	362,2	151,0
Essigsaures Natron	209,0	124,37
Essigsaures Kali	798,2	169,0

Mulder **) hat gefunden, dafs man eine zum ^{Bildung gro-} Krystallisiren bestimmte Flüssigkeit in einem sehr ^{fsen Krystalle.} hohen Gefäfse stehen lassen müsse, um grofse Krystalle zu erhalten. Auf diese Weise hat er von mehreren Salzen Krystalle von ungewöhnlicher Gröfse und Schönheit erhalten. Die Ursache dieses Verhältnisses ist ganz deutlich. Das Wachsen der Krystalle beruht auf einem von oben herunterfallenden Strom, welcher seinen Ueberschufs auf die Krystalle

*) Dieses Salz war vor dem Abwiegen so erhitzt worden, dafs es alles Krystallwasser verloren hatte; aber nicht so, dafs das Wasseratom ausgetrieben war, durch welches es in pyrophosphorsaures Salz verwandelt worden wäre.

**) Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Brandes, I. 282.

absetzt, wodurch er leichter wird, dann aufsteigt und nach fernerer Abkühlung wieder niederfällt, um neue Portionen abzusetzen. Ist die Flüssigkeit in einem flachen Gefäße, so erhält man aus demselben Grunde viele, aber kleine Krystalle. Die Salze, mit denen Mulder seine Versuche anstellte, sind: *Cuprum ammoniatum*, eisenhaltiger Salmiak, Bleizucker und essigsaures Kali.

Eigne Klasse
von Ammoniakverbindungen.

Bunsen *) hat eine neue Klasse von Ammoniakverbindungen beschrieben, worin Ammoniak bei den Cyaneisen-Verbindungen entweder alles oder den größten Theil des Krystallwassers ersetzt, gleichwie wir bereits wissen, daß solches bei andern Salzen der Fall ist. Die von ihm untersuchten Salze waren aus Ammoniak mit Cyaneisenkupfer, Cyaneisenzink, Cyaneisenquecksilber und Cyaneisenmagnesium gebildet. Die Bereitung dieser Salze war etwas ungleich, aber alle wurden auf nassem Wege dargestellt; das Kupfer- und Zinksalz, indem zu der Lösung ihrer schwefelsauren Salze in Ammoniak Cyaneisenkalium gemischt wurde. Nach einer Weile setzte sich dann die neue Verbindung ab. War der Ueberschuss von Ammoniak zu groß, so schied sie sich erst nach dessen Verdunstung ab. Das Kupfersalz ist braun und blättrig krystallinisch, nach dem Trocknen aber gelbbraun und nicht besonders krystallinisch. Säuren ziehen daraus Ammoniak aus und lassen Cyaneisenkupfer zurück. Auf 1 Atom des letzten enthält es 2 Atome Ammoniak (NH^3), und auf 2 Atome von der Ammoniakverbindung 1 Atom Wasser, wenn anders dieses halbe Atom Wasser dem Salze wesentlich angehört. Das Zinksalz ist weiß, krystallinisch, so lange es noch feucht ist;

*) Poggend. Annal. XXXIV. 131.

nach dem Trocknen zeigt es aber keine Zeichen von Krystallisation. Diese beiden Salze ertragen das Kochen, ohne ihr Ammoniak zu verlieren. Es enthält auf 2 Atome Cyaneisenzink 3 Atome Ammoniak und 2 Atome Wasser. Das Quecksilbersalz wird erhalten, wenn eine Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyd-Ammoniaks in einem Gemische von salpetersaurem Ammoniak und kaustischem Ammoniak bis zu 0° abgekühlt, und dann durch Cyaneisenkalium gefällt wird. Allmählig setzen sich daraus kleine, weingelbe, glänzende, durchscheinende Krystalle ab, welche sich auf die innere Seite des Glases in Gestalt von schiefen, vierseitigen Prismen ansetzen. Dieses Salz ist $= \text{FeCy} + 2\text{HgCy}$, und nimmt beim Uebergießen mit kaustischem Ammoniak 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasser auf. An der Luft verliert es einen Theil von seinem Ammoniak, und wird auch durch Wasser zersetzt, weshalb es mit kaustischem Ammoniak gewaschen werden muß. Es besitzt eine gelbe Farbe. Die Magnesium-Verbindung wird erhalten, wenn die Lösung eines Ammoniak-Doppelsalzes der Talkerde mit viel Ammoniak und hierauf mit Cyaneisenkalium versetzt wird, worauf sich nach einer Weile ein schweres, weißes Pulver absetzt. Oft wird es jedoch erst nach einigem Kochen ausgeschieden. Dieses Salz ist nach dem Trocknen weiß, sandig und in 178 Theilen Wassers auflöslich. Ein anderes Salz derselben Base erhielt er, wenn die Fällung durch Cyaneisencalcium geschah. In diesen Magnesiumsalzen befindet sich aber wenigstens eine Portion des Ammoniaks in Form von Cyanammonium. Die Zusammensetzung derselben war verschieden, und das gegenseitige Atomverhältniß so wenig wahrscheinlich, daß man wohl vermuthen kann, das untersuchte Salz

sei ein Gemenge von wenigstens 2 gleichzeitig gefällten Verbindungen gewesen.

Die Analyse dieser Verbindungen geschah mit concentrirter Schwefelsäure, welche beim Kochen das Cyan gänzlich in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Stickgas zersetzte, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Er hat auch noch eine andere Verbindung *) untersucht, welche aus Chlorammonium und Cyaneisenammonium besteht. Diese wird erhalten durch Auflösung gleicher Theile Cyaneisenkaliums und Salmiaks in dem Dreifachen ihres gemeinschaftlichen Gewichts Wasser, Kochen der Auflösung, Filtriren von dem dabei sich absetzenden Cyaneisen, und möglichst langsames Abkühlen **). Es schießt dann in großen, durchscheinenden, weingelben oder citrongelben Krystallen an, die an der Luft nicht verändert werden. Es wird leicht von Wasser aufgelöst, in dieser Lösung aber leicht durch Kochen zersetzt in Cyaneisen, welches niederfällt, und in Cyanammonium, welches mit den Wasserdämpfen fortgeht. Schwefelsäure entwickelt daraus Salzsäuregas. Dieses Salz besteht, nach Bunsen's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Eisencyanür	25,68	1	23,99
Cyanammonium	38,01	2	39,92
Chlorammonium	25,66	1	24,00
Wasser	10,65	3	12,09

Die Krystallform ist abgebildet und beschrieben worden.

Auch

*) Poggend. Annal. XXXVI. 409.

**) Dieses Salz erhält man öfters zufällig in dem Rückstand von der Bereitung des Cyanammoniums, durch Destillation von Salmiak mit Cyaneisenkalium und Wasser. W.

Auch hat er die Krystallformen vom Cyaneisenkalium, Cyaneisennatrium, Cyaneisenammonium, Cyaneisenbarium, Cyaneisencalcium und Cyaneisenbarium-Kalium beschrieben, in Betreff welcher ich auf seine Abbildungen und Beschreibungen verweise.

Das Cyaneisenammonium fand er aus $\text{FeCy} + 2\text{NH}^4\text{Cy} + 3\text{H}$ zusammengesetzt. Es ist mit Cyaneisenkalium isomorph.

Hünefeld *) hat gefunden, daß metallisches Eisen, besonders wenn es Unebenheiten hat, z. B. eine Schraube, sich in einer Lösung von Kaliumeisencyanid allmählig mit dem Cyan des Cyanids verbindet, so daß dieses dadurch in Cyanür übergeht und von den hervorstehenden Stellen des Metalles blaue, fadenförmige Massen von Berlinerblau sich entwickeln, welche zuletzt bis an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen. Das Salz wird dabei in gewöhnliches Cyaneisenkalium mit Ueberschuß von Cyankalium verwandelt.

Kaliumeisencyanid mit metallischem Eisen.

Ich erwähnte oben der von Pelouze entdeckten problematischen Säure, die er Acide nitro-sulfurique genannt hat **). Wie man auch diese Verbindung betrachten mag, so ist die einfachste und vielleicht wahrscheinlichste Ansicht davon die, ihre Salze mit den phosphorweinsäuren zu vergleichen, wobei es ganz denkbar wäre, daß, da keine wasserhaltige schweflige Säure (H_2S) bekannt ist, die wasserhaltige Verbindung, welche die freie Säure vorstellt, nicht existiren kann. Diese Ansicht ist um so viel wahrscheinlicher, als das Stickoxyd bei niedriger Temperatur sich mit schwefligsaurem Am-

Salze, von der aus schweflige Säure und Stickoxyd zusammengesetzten Säure gebildet.

*) Journ. für pract. Chemie, VII. 23.

**) A. a. O. V. 325.

moniak verbindet. Die theoretische Formel für die Zusammensetzung dieser Salze würde dann sein $= \text{RS} + \text{N}$. Diese Salze haben im Allgemeinen wenig Bestand. Die Neigung der schwefligen Säure besonders in Verbindung mit Basen, Schwefelsäure zu bilden, reducirt das Stickoxyd zu Stickoxydul, welches als Gas fortgeht, während ein schwefelsaures Salz zurückbleibt, und diese Veränderung geht auch allmählig in den krystallisirten Salzen vor sich. Beim Verdunsten in der Wärme erfolgt sie sehr schnell, und bisweilen ertragen sie nicht einmal Verdunstung im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur, ohne nicht theilweise zersetzt zu werden. Die Auflösungen dieser Salze fällen nicht die Barytsalze und entfärben nicht die Indigblaueschwefelsäure. Sie erhalten sich besser, wenn sich in den Lösung ein Ueberschuß von Alkali befindet, und gewisse Substanzen, als Platinschwamm und Silberoxyd, bewirken, wenn sie in dieselbe gelegt werden, Entwicklung von Stickoxydul. In den alkalischen Salzen bewirken dasselbe auch die Salze der Erden und Metalloxyde, wenn sie hinzugemischt werden. Die schwächsten Säuren bringen gleichfalls diese Veränderung hervor.

Das Kalisalz wird erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Theil schwefligsaurem Gas und 2 Theilen Stickoxydgas von einer Lösung von kaustischem Kali absorbiren läßt. Ein Ueberschuß von Stickoxydgas bleibt dabei ganz unabsorbirt. Die Lösung wird mittelst der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich das Salz in unregelmäßigen sechseitigen Prismen, wie Salpeter, absetzt, während in der Mutterlauge kaustisches Kali bleibt. Es schmeckt bitter, ist farblos, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und wirkt

nicht auf Pflanzenfarben. Es enthält kein Wasser; erträgt eine Temperatur von $+115^{\circ}$, ohne zersetzt zu werden oder sonst an Gewicht zu verlieren. Bei $+130^{\circ}$ aber gibt es Stickoxydgas und läßt schwefligsaures Kali zurück. Das Natronsaltz ist dem Vorhergehenden ähnlich, aber viel leichtlöslicher im Wasser. Das Ammoniaksaltz erhält man, wenn man Stickoxydgas von einer höchst concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak bei -15 bis 20° so lange aufsaugen läßt, als es noch davon aufgenommen wird. Bei 0° wird das Gas zu Oxydul reducirt, indem sich schwefelsaures Ammoniak bildet. Das neugebildete Saltz setzt sich aus der Lösung in schiefen rhombischen Prismen ab; es ist farblos, besitzt einen piquanten, etwas bitteren Geschmack, dem des schwefligsauren Salzes nicht ähnlich; es ist völlig neutral und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, aber leicht von Wasser, woraus es durch Alkohol wieder gefällt werden kann. Wird seine Lösung erwärmt, so fängt sie sogleich an zersetzt zu werden. Im trocknen Zustande erträgt es $+110^{\circ}$, ohne verändert zu werden, in wenig höherer Temperatur wird es aber mit Explosion zersetzt.

Berthier *) hat in einer Arbeit über chemische Untersuchungen auf trockenem Wege eine Menge von Versuchen mit Silicaten angeführt, einer Klasse von Körpern, die ungeachtet des großen Interesses, welches sie darbieten, bis jetzt sehr wenig studirt

Silicate.

*) *Traité des essais par la voie sèche*, I. 430. Daraus im *Journ. für pract. Chemie*, IV. 457. Hierzu kommen noch die Versuche über die Doppelverbindungen der Kieselerde und Kalkerde, oder des Bleioxyds mit Beryllerde und Zirkonerde in: *Annales de Ch. et de Ph.* LXIX. 187.

worden ist. Er hat im Voraus bestimmte Verhältnisse von Kieselerde mit Basen, sowohl Alkalien als auch Erden und Metalloxyden, zusammengesmolzen, theils für sich, theils nach den aus der Mineralogie bekannten Verhältnissen, und dabei die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit derselben so wie deren krystallinische Verhältnisse u. s. w. bestimmt; aber ich muß in Betreff der Menge von erhaltenen Resultaten, die auch im Allgemeinen weniger von wissenschaftlicher Wichtigkeit sind, auf die Arbeit selbst verweisen.

Kohlensaures
Kali und Na-
tron.

H. Rose *) hat die Bicarbonate von Kali und Natron untersucht, in der Absicht, zu bestimmen, ob die Menge des Kohlensäuregases, durch welches die Carbonate in Bicarbonate verwandelt werden, mit einer solchen bestimmten Verwandtschaft gebunden gehalten wird, wie man glaubt, so daß z. B. das Bicarbonat durch Kochen nicht weiter als bis zu Sesquicarbonat zersetzt werde. Er fand aber, daß, wiewohl es den Anschein hat, als hielten sie die letztere Menge mit größerer Kraft zurück, sie doch sowohl durch lange fortgesetztes Kochen, als durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn diese in einer kohlensäurefreien Atmosphäre geschieht, und die Verdunstung entweder hinreichend lange unterhalten oder öfter wiederholt wird, am Ende in gewöhnliche Carbonate verwandelt werden, und daß die Umstände, unter welchen ein Sesquicarbonat in krystallisirter Gestalt erhalten wird, nicht bekannt sind; denn wird die Lösung eines Sesquicarbonats abgedunstet, so bekommt man ein Gemenge von Sesquicarbonat mit gewöhnlichem Carbonat. Das Sesquicarbonat scheint also ein Dop-

*) Poggend. Annal. XXXIV. 149.

pelsalz von 1 Atom des Carbonats mit 1 Atom des Bicarbonats zu sein, worin das Bicarbonat seine Zersetzbarkeit durch Verdunstung und Wärme beibehält, und worin die Salze durch Einwirkung von Wasser leicht geschieden werden.

Gregory*) hat Wöhler's Bereitungsverfahren des übermangansäuren Kali's auf folgende Art verbessert. Man nimmt auf 1 Atom chloressigsaures Kali 3 Atome Kalihydrat und 3 Atome höchst fein zerriebenes Mangansuperoxyd, welches letztere zuerst mit dem chloressigen Kali zusammengerieben wird, worauf man das Kalihydrat in wenig Wasser aufgelöst hinzumischt und die Masse darauf eintrocknet. Hierdurch kommen alle Theile in genauere Berührung, was sonst schwierig geschieht, da die Masse beim Glühen nicht schmilzt. Die trockne Masse wird zu Pulver zerrieben, und dieses darauf 1½ Stunden lang einer gelinden dunklen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse schmilzt dabei nicht und bläht sich auch nicht auf. Dann löst man die Masse in Wasser, und bekommt ¼ vom angewandten Gewicht des Braunsteins an übermangansäurem Kali, in schönen großen Krystallen, die frei von chloressigem Kali sind. Aus der Mutterlauge erhält man noch viel Mangansuperoxydhydrat, welches für neue Operationen anwendbar ist.

Uebermangansäures Kali.

Bekanntlich ist das gewöhnliche kohlensäure Ammoniak ein Gemenge von Bicarbonat und Sesquicarbonat, welches letztere das Product ist, welches man in fester Form bekommt, wenn Salmiak mit kohlensäuren Salzen destillirt wird. Im Allgemeinen sind keine besonderen Versuche angestellt worden, um das Carbonat in wasserhaltigem Zu-

Neutrales kohlensäures Ammoniak.

*) Journ. de Pharm. XXI. 312.

stande hervorzubringen. Hünefeld *) gibt an, daß beim Kochen des Sesquicarbonats mit Alkohol oder Aether Kohlensäure fortgeht und das neutrale Salz zurückbleibt. Wenn das Kochen mit Alkohol geschah, so ging die Kohlensäure erst bei $+60^{\circ}$ in Menge fort, und als hierauf der Alkohol in's Kochen kam, so sublimirte sich ein weißes Salz, welches das neutrale Carbonat war, welches er analysirte. An der Luft dunstet daraus Ammoniak stark weg, und es geht dabei in Sesquicarbonat über, und das damit gesättigte Destillat setzt in der Kälte feine Nadeln, oder, beim längeren Stehen, rhombische Prismen oder rhombische Tafeln ab. — In dieser Hinsicht wäre es gewiß die leichteste Methode, dieses Salz darzustellen, wenn man in einer verschlossenen Flasche das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak in der Wärme, in einem Gemische von Alkohol und der erforderlichen Menge kaustischen Ammoniaks, auflöste, und die gesättigte Lösung langsam krystallisiren ließe.

Aus andern Ammoniaksalzen geht bei der Destillation mit Alkohol Ammoniak weg, und dies ist vor allen anderen der Fall mit phosphorsaurem und borsaurem Ammoniak, die dabei in saure, in Alkohol lösliche Salze übergehen.

Krystallisation des Kochsalzes.

Ehrenberg **) hat das Anschiefen des Kochsalzes aus Seewasser, beim Verdunsten desselben, unter einem stark vergrößernden Microscop betrachtet, und gefunden, daß die Krystallisationen mehrentheils mit sechsseitigen Tafeln anfangen, welches die Form des Kochsalzes mit Krystallwasser ist; daß aber in diesen Tafeln bald ein kleiner Würfel

*) Journ. für pract. Chemie, VII. 25.

**) Poggend. Annal. XXXVI. 240.

gebildet werde, welcher sich schnell vergrößert, indem die sechsseitige Tafel in kurzer Zeit ganz verschwindet und Würfel zurückläßt. — Auch fand er, daß um die Salzkristalle keine Strömungen der Flüssigkeit zu bemerken sind, was sich leicht daraus erklären läßt, daß er sie von oben sah. In allen krystallisirenden Flüssigkeiten sind sie dagegen schon mit bloßen Augen deutlich zu beobachten, wenn sie von der Seite gesehen werden.

Fürst zu Salm-Horstmar *) hat ein Kalksalz untersucht, welches sich in linienlangen, klaren Krystallen auf der inneren Seite eines Kupferrohrs in der Pumpe eines Brunnens abgesetzt hatte, dessen Wasser Kieselerde, freie Kohlensäure, kohlensaurer Kalk, wenig schwefelsaure Kalkerde und Chlorkalium und kohlensaures Eisenoxydul enthielt. Das Salz bestand aus 29,54 Kalkerde, 18,40 Kohlensäure, 47,38 Wasser und 3,30 zufälligen fremden Einnischungen von Manganoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Spuren von Kieselerde u. s. w. Dieses Salz enthält $\frac{1}{6}$ Kohlensäure weniger, als die neutrale kohlensaure Kalkerde, und 5 Atome Wasser auf 1 Atom Kalkerde. Dieses ist offenbar dasselbe Salz, welches sich aus einer Lösung des Zuckers in Kalkhydrat (Jahresb. 1833, p. 137.) absetzt. Es hat die Eigenschaft desselben, über $+18\frac{1}{2}^{\circ}$ in kohlensaure Kalkerde und Wasser zu zerfallen, unter dieser Temperatur aber sich zu erhalten. Bei dem von Pelouze untersuchten, aus einer Zuckerlösung gebildeten Salze findet sich zwar angegeben, daß es neutrale kohlensaure Kalkerde enthalte; aber bei einer mit einer geringen Menge gemachten Analyse kann leicht ein solcher Fehler unbemerkt geblie-

Kohlensaure
Kalkerde in
einer eignen
Verbindung
mit Wasser.

*) Poggend. Annal. XXXV. 515.

ben sein. Der Ueberschufs von Kalkerde scheint daraus wahrscheinlich, dafs das hier beschriebene Salz schwach alkalisch reagirte. Die Krystalle waren unregelmässige, sechseckige Prismen. Da die neutrale kohlensaure Kalkerde auf Lackmuspapier nicht alkalisch reagirt, so verdiente es wohl untersucht zu werden, ob nicht das Salz aus der Zuckerlösung vielleicht auch dieselbe Zusammensetzung habe, wie das hier beschriebene, welche $= \text{Ca}^2 \text{C}\ddot{\text{H}}^2 + 4 \text{CaC}\ddot{\text{H}}^2$ ist.

Salze der
Yttererde.

Aus Berlins *) Untersuchung über die Salze der Yttererde habe ich hier anzuführen: Chloryttrium kann aus einer sauren Auflösung durch freiwilliges Verdunsten in rectangulären Tafeln krystallisirt erhalten werden. Bromyttrium eben so. Jodyttrium schiefst beim freiwilligen Verdunsten in Tetraëdern mit abgestumpften Kanten an, ist leicht löslich im Wasser, aber schwer löslich in Alkohol. In der Wärme abgedunstet, gibt es eine zerfliessliche Masse. Cyanyttrium ist leicht löslich, es bildet weisse, efflorescirende Warzen. Cyaneisenytttrium ist ein weisser Niederschlag, welcher keinen Ueberschufs von Cyaneisenkalium bindet. Schwefelcyanyttrium ist eine farblose, zerfliessliche Salzmasse. Schwefelsaure Yttererde, durch Cerium verunreinigt, ist im Wasser so gut wie unlöslich. Durch Glühen mit Kohle wird sie nicht zersetzt. Sie mufs in Salpetersäure aufgelöst werden, um hierauf die Erde daraus mit kaustischem Kali fällen zu können. Schwefelsaures Yttererde-Kali besteht aus $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Y}\ddot{\text{S}}$; es ist löslich im Wasser, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer

*) K. V. Acad. Handl. 1835, p. 212.

Salzkruste ein. Es bedarf 16 Theile kalten Wassers und 10 Theile einer gesättigten kalten Auflösung von schwefelsaurem Kali, um aufgelöst zu werden. Unterschweifelsaure Yttererde krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung in langen vierseitigen, schief abgestumpften Prismen, welche an der Luft nicht verändert werden. In der Wärme wird sie leicht zersetzt. Die Lösung gibt schon bei $+100^{\circ}$ schweflige Säure aus. Schwefligsaure Yttererde fällt durch doppelte Zersetzung nieder und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Es löst sich in einem Ueberschuß von schwefliger Säure, und setzt sich hierauf beim freiwilligen Verdunsten als schwefelsaure Yttererde ab. Bromsaure Yttererde ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches, unbestimmt krystallisirendes Salz. Jodsaure Yttererde fällt als ein weißes Pulver nieder, löst sich in 190 Theilen Wassers, aber schwer in Salpetersäure auf, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Kohlensaure Yttererde ist etwas in freier Kohlensäure löslich, wie auch in kohlensaurem Natron. Die kohlensaure Yttererde wird krystallinisch, wenn sie nach Fällung mit kohlensaurem Natron einige Zeit mit einem Ueberschuß des Fällungsmittels in Berührung gelassen wird. In der Weißglühhitze kann die Kohlensäure daraus nicht völlig ausgetrieben werden. Das Salz besteht aus $\text{Y}\ddot{\text{C}}+3\text{H}$, wovon 1 Atom Wasser bei $+100^{\circ}$ fortgeht, mit Zurücklassung von $\text{Y}\ddot{\text{C}}+2\text{H}$. Oxalsaure Yttererde ist so unlöslich, daß die Yttererde mit Vortheil durch Oxalsäure ausgefällt werden kann. Sie wird nicht von Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst, wenn diese nicht concentrirt sind. Sie enthält 26,12 Procent Krystallwasser,

$= \text{Y}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$. Das schwerlösliche Doppelsalz mit Kali besteht aus $\text{Y}\ddot{\text{C}} + \text{K}\ddot{\text{C}}$. Borsaure Yttererde, sowohl die neutrale wie die zweifach-borsaure, ist ein weißer Niederschlag, welcher beim Waschen kohlen-sauer wird. Essigsäure Yttererde gibt oft rosenfarbene Krystalle, welche durch Wiederauflösung und Abdunstung farblos erhalten werden können. Bei $+100^\circ$ verliert sie 16,59 Procent Krystallwasser, was 2 Atome ausmacht. Sie wird von 9 Theilen kalten Wassers aufgelöst; auch ist sie in Alkohol löslich. Weinsäure Yttererde wird durch Fällung mit weinsaurem Natron erhalten; sie enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Beim Uebergießen mit Weinsäure verwandelt sie sich in zweifach weinsäure Yttererde und wird krystallinisch. Citronensäure Yttererde, $\text{Y}\ddot{\text{C}} + \text{H}$, fällt durch doppelte Zersetzung nieder, löst sich in 142 Theilen kalten Wassers, und wird bei $+100^\circ$ wasserfrei. Sie löst sich in Ammoniak, und diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten eine gummiähnliche, gelbliche Masse, welche kein Ammoniak enthält. Die zweifach-citronensäure Yttererde wird durch Kochen mit freier Citronensäure erhalten; sie trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein. Citronensaures Natron löst die citronensäure Yttererde zu einer gummiähnlichen Masse auf, welche durch kaustische oder kohlen-saure Alkalien nicht gefällt wird, aber wohl durch saures oxalsäures Kali. Aepfelsäure Yttererde ist in 74 Theilen Wassers löslich, und wird bei der Verdunstung in schneeweißen Körnern erhalten. Sie ist löslich in freier Aepfelsäure; aus dieser Lösung krystallisirt aber bei der Verdunstung ein neutrales Salz. Sie enthält 1 Atom Krystallwasser, welches bei $+100^\circ$ nicht

weggeht. In äpfelsaurem Natron ist sie löslich, aber diese Lösung krystallisirt nicht. Bernsteinsäure Yttererde enthält 2 Atome Krystallwasser, wovon bei $+100^{\circ}$ blofs ein Atom weggeht. Benzoesäure Yttererde fällt erst nach einer Weile nieder, sie ist in 89 Theilen kalten und in noch weniger warmen Wassers löslich. Chemisch gebundenes Wasser scheint sie nicht zu enthalten. Cyansaure Yttererde ist ein weisses, unlösliches Pulver, welches niederfällt, wenn eine Lösung von cyansaurem Kali in Alkohol mit einer Lösung von Chloryttrium vermischt wird. Sie enthält kein Wasser. Chinasäure Yttererde ist ein gummiähnliches, leichtlösliches Salz. Meconsäure Yttererde wird durch doppelte Zersetzung gebildet und ist ein schwerlösliches weisses Pulver. Die Säure allein fällt die Erde nicht. Krokonsäure Yttererde bildet leichtlösliche, gelbbraune, glimmernde Krystallblättchen. Arseniksäure Yttererde ist weifs, schwer und unlöslich. Sie wird gebildet, wenn man zu arseniksaurem Kali ein Yttererdesalz zumischt. Fügt man arseniksaures Kali zu einer Lösung eines Yttererdesalzes, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist. Chromsäure Yttererde ist leicht löslich und zerfliefslich. Bisweilen kann sie in gelbbraunen Nadeln erhalten werden, welche an der Luft schnell feucht werden. Sie löst noch Yttererde mit brauner Farbe auf, wird dadurch zu einem basischen Salz, welches beim Aufkochen niederfällt, während in der Flüssigkeit neutrales Salz zurückbleibt. Molybdänsäure und wolframsäure Yttererde sind weisse Niederschläge. Die erstere ist ganz unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Salpetersäure und enthält kein Wasser. Die letztere

ist etwas löslich in Wasser, und noch mehr in wolframsaurem Natron, und enthält 2 Atome Krystallwasser.

Thonerdesalze.

Klauer *) hat gezeigt, daß, wenn man Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurer Talkerde vermischt, dann viel Schwefelsäure zusetzt, und diese Lösung freiwillig verdunsten läßt, ein Talkerde-Doppelsalz über den Rändern der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefäßes efflorescirt, welches kleine, warzenartige Gruppen von feinen prismatischen Krystallen bildet. Nimmt man statt dessen schwefelsaures Eisenoxydul, so entsteht ein schöner Auswuchs von langen Fäden, die bis über die Ränder des Gefäßes hinaufwachsen, und ein Alaun sind, worin das K durch Fe repräsentirt wird. Diese Salze wurden von Klauer mit folgendem Resultat analysirt:

	Talkerdesalz.	Eisenoxydul-Alaun.
Thonerde	7,600	11,305
Talkerde	9,170	Eisenoxydul 7,880
Schwefelsäure	36,945	35,789
Wasser	46,285	45,026

Das erste dieser Salze entspricht der Formel $3\text{MgS} + \text{AlS}^3 + 36\text{H}$, worin die Basen beider Salze gleiche Mengen Sauerstoff enthalten; das letztere dagegen hat eine wirkliche Alaun-Zusammensetzung $= \text{FeS} + \text{AlS}^3 + 24\text{H}$.

Oxalsaures Manganoxydul.

Winkelblech **) hat einige Verhältnisse des oxalsauren Manganoxyduls untersucht, welches er in 900 Theilen kochenden Wassers auflöslich fand. Ungefähr gleich löslich ist es in einer Lösung von

*) Annal. der Pharm. XIV. 261.

**) A. a. O. XIII. 280.

1 Theil Oxalsäure in 10 Theilen Wasser in der Kälte, in der Wärme aber wird seine Löslichkeit bedeutend vermehrt. Ammoniak löst etwas davon auf, und in der Luft wird daraus Manganoxyd ausgeschieden. Beim Kochen wird es sowohl von oxalsaurem Kali, als auch von oxalsaurem Ammoniak aufgelöst, und die Lösung setzt beim Erkalten feine, nadelförmige Krystalle eines Doppelsalzes ab. Das Ammoniaksalz ist schwer löslich, verwittert an der Luft zu Pulver und besteht aus $\text{Mn}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^4\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$. Wird die Lösung dieses Salzes mit kaustischem Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver oder feine Nadeln aus, ein basisches Salz nämlich, welches aus 27,64 Manganoxydul, 13,34 Ammoniak, 37,28 Oxalsäure und 20,98 Wasser besteht $= 3\text{NH}^4\ddot{\text{C}} + \text{Mn}^3\ddot{\text{C}} + 6\text{H}$; vielleicht kann es aber auch $= \text{NH}^4\ddot{\text{C}} + 3\text{Mn}\ddot{\text{C}} + 2\text{NH}^3 + 8\text{H}$ sein.

Bette *) hat Doppelsalze von phosphorsaurem und arseniksaurem Zinkoxyd und Ammoniak untersucht, welche erhalten werden, wenn eine Zinklösung mit einem Gemische von phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak und kaustischem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag mit der Flüssigkeit gelinde digerirt wird, bis er ein krystallinisches Ansehn erhalten hat. Diese Salze haben gleiche Zusammensetzung, nämlich $\text{Zn}^3\ddot{\text{P}}\text{NH}^3 + 3\text{H}$. Die Formel für das arseniksaure Salz entsteht durch Austauschung des Symbols des Phosphors gegen das des Arseniks. Das Salz kann, ohne mehr als eine geringe Menge von Ammoniak zu verlieren, von allem Wasser befreiet werden; es enthält also kein Ammoniumoxyd (NH^4). Diese Salze gehören der

Doppelsalze
von Zinkoxyd
mit Ammoniak.

*) Annal. der Pharm. XV. 129.

Säure-Modification an, welche wir mit °Phosphorsäure bezeichnen.

Mit der ^bPhosphorsäure (Clarke's Pyrophosphorsäure) erhielt er ein basisches Doppelsalz, wenn Chlorzink mit so viel Salmiak gemischt wurde, daß kaustisches Ammoniak nichts mehr fällte, und sie darauf mit einer Lösung von gegläutem, phosphorsaurem Natron und kaustischem Ammoniak versetzt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde nicht krystallinisch. Die Formel dafür ist $= \text{Zn}^2 \ddot{\text{P}} + \frac{2}{3} \text{NH}^3 + 3\text{H}$. Der Bruch $\frac{2}{3}$ von einem Atom Ammoniak ist von der Art, daß er mit keiner wahrscheinlichen Formel zu vereinigen ist; dessen ungeachtet scheint Bette dadurch nicht veranlaßt worden zu sein, weder die Darstellung, noch die Analyse zu wiederholen, um zu finden, ob die erstere jedesmal dieselbe Verbindung gibt, und ob die letztere nicht vielleicht durch Verflüchtigung von Ammoniak während der Analyse ein unrichtiges Resultat geliefert habe, u. s. w.

Ein Doppelsalz, welches er mit dem Salz der °Phosphorsäure (Graham's Metaphosphorsäure) erhielt, ist so augenscheinlich ein Gemenge von mehreren zusammen gefällten, daß der Versuch, dafür eine Formel zu geben, jedes Grundes ermangelt.

Jodzink mit
Salpeter.

Anthou *) hat gefunden, daß, wenn man eine Lösung von Jodkalium mit salpetersaurem Zinkoxyd fällt, man einen gelblichen krystallinischen Niederschlag von Jodzink erhält, der sich in überschüssigem Jodkalium auflöst, und daß diese Lösung nach Verdunstung ein Salz in farblosen, an der Luft unveränderlichen, octaëdrischen oder rhombischen Kry-

*) Buchner's Repertorium, I. 115.

stallen gibt, welches Jod, Salpetersäure, Kali und Zink enthält. Beim Erhitzen gibt es Jod aus, hierauf salpetrige Säure, und läßt Zinkoxyd und Kali zurück. Das Salz schmeckt scharf metallisch, ist leichtlöslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Säuren fallen daraus Jod, und Weinsäure saures weinsaures Kali.

Everitt*) gibt an, daß, wenn 212,5 Gran gewöhnlichen Cyaneisenkaliums in 2 Unzen Wasser aufgelöst und mit 600 Gran einer Schwefelsäure vermischt werden, die mit so viel Wasser verdünnt worden ist, daß sie 20 Procent wasserfreie Schwefelsäure enthält, und ein spec. Gew. von 1,179 besitzt, beim Kochen dieses Gemisches in einem enghalsigen Kolben bis zum gänzlichen Verschwinden des Geruchs nach Blausäure ein gelbes pulverförmiges Salz niederfalle, welches nach dem Trocknen bei $+100^{\circ}$ 88 Gran wiege, und nach Everitt's Bestimmung, die jedoch nicht durch eine directe Analyse gemacht wurde, aus $\text{K Cy} + 2\text{Fe Cy}$ bestehe. Die Eigenschaften dieses Salzes sind nicht näher beschrieben worden.

Neues Cyaneisenkalium.

Desbassayns**) hat gefunden, daß wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, wenn es in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst ist, Stickoxydgas absorbirt, und dadurch anfangs eine blaß rosenrothe Farbe annimmt, die im Verhältniß, als mehr Gas absorbirt wird, in schön und tief Purpurroth übergeht. (Vergl. p. 68.)

Schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd mit Stickoxydgas.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd nimmt unter gleichen Umständen zuerst eine violette, und dann eine tief veilchenblaue Farbe an.

*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 97.

**) Journ. de Chim. méd. I. 2de Serie. 506.

Diese beiden gefärbten Flüssigkeiten verlieren ihre Farbe durch alle oxydirenden Substanzen, auf deren Kosten das Stickoxydgas zu salpetriger Säure oxydirt werden kann. Auch ein Zusatz von Wasser zerstört diese Farbe.

Oxalsaures
Eisenoxydul
und oxalsaures
Kupferoxyd.

Vogel *) hat gezeigt, daß aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so wie auch von schwefelsaurem Kupferoxyd, die Metalloxyde vollständig durch Oxalsäure ausgefällt werden.

Borsaures
Kobaltoxydul
als blaue
Farbe.

Gaudin **) empfiehlt geglühtes borsaures Kobaltoxydul als eine brauchbare blaue Farbe. Es wird aus einer neutralen Lösung des Kobalts durch Fällung mit einer Boraxauflösung erhalten. Der erhaltene Niederschlag wird mit 1 bis 2 Theilen geglühten phosphorsauren Natrons vermischt, und dann in einem Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Ein anderes schönes Blau soll aus 12 Theilen schwach geglühtem phosphorsauren Kobaltoxydul, 12 Theilen geglühtem phosphorsauren Natron, 2 Theilen geschmolzenem Borax und 4 Theilen calcinirtem Alaun erhalten werden. Diese Substanzen werden auf einer Malerplatte wohl vermischt, und das Gemenge hierauf in einem Tiegel geglüht.

Kobaltsalze.

Winkelblech ***) hat im Zusammenhang mit seinen oben (p. 112.) angeführten Untersuchungen, über die Kobaltoxyde, verschiedene wichtige Angaben über einige Kobaltsalze geliefert. Am angeführten Orte habe ich bereits der blauen basischen Salze erwähnt, welche man früher für ein eignes Hydrat des Kobaltoxyduls hielt.

Das

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 339.

**) Annal. der Pharm. XIII. 285.

***) A. a. O. pag. 165 u. 273.

Das oxalsaure Kobaltoxydul fand er in Wasser und in einer starken Lösung der Oxalsäure so wenig löslich, daß von 1 Gramm des Salzes, mit 40 Grammen der Lösung der Säure gekocht, nicht mehr als 1 Milligramm aufgenommen wurde. Dagegen fand er, daß sich das Salz in der 30fachen Gewichtsmenge starken kaustischen Ammoniaks auflöst, wenn es damit in einer verschlossenen Flasche geschüttelt wird. Wird die Flüssigkeit von der Luft berührt, so oxydirt sich das Kobalt höher, und scheidet sich als ein schmutzig-violettes Pulver ab, welches auf Zusatz von noch mehr Ammoniak unaufgelöst bleibt. Dieser braune Niederschlag enthält sowohl Ammoniak, als auch Oxalsäure, wird aber nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten. In Salzsäure löst er sich unter Entwicklung von Chlor auf.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul mit schwächerem kaustischen Ammoniak übergossen, so nimmt das Salz daraus Ammoniak auf, und erhält dadurch eine dunklere rothe Farbe. Dieses ist wahrscheinlich eins von den basischen Ammoniaksalzen, worin das Ammoniak als Ammoniak mit den neutralen Salzen verbunden ist. Beim Trocknen geht das Ammoniak weg, und das Salz erhält seine frühere Farbe wieder.

Das oxalsaure Kobaltoxydul wird in der Wärme von oxalsaurem Ammoniak aufgelöst, womit es eine schön carmoisinrothe Lösung gibt, welche beim freiwilligen Verdunsten kleine, blaßrothe Krystalle absetzt, die in trockener Luft auf der Oberfläche fatisciren und weiß werden. In kaltem Wasser ist dieses Salz wenig auflöslich, in kochendem aber in allen Verhältnissen, welches durch 2 Procent Salz schon eine tiefer rothe Farbe erhält, als das

Salz selbst besitzt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxydul	4,979	1	4,872
Ammoniak	20,077	9	20,050
Oxalsäure	47,203	10	47,039
Wasser	27,417	24	28,039

Dieses gibt die Formel $= 9\text{NH}^4\text{C} + \text{CoC} + 15\text{H}$.

Wird eine Auflösung dieses Doppelsalzes mit kaustischem Ammoniak vermischt, so fängt sie nach einigen Minuten an ihre Farbe zu verlieren und ein blaß mahagonifarbiges Pulver abzusetzen, und dieses dauert so lange fort, bis der ganze Kobaltgehalt ausgefällt ist. Die Menge des zugesetzten Ammoniaks bewirkt dabei keine Aenderung. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, theilweise löslich in Oxalsäure, gibt mit kaustischem Kali Ammoniak und das blaue basische Salz, und hinterläßt beim Glühen pulverförmiges Kobaltmetall, während sich kohlen-saures Ammoniak sublimirt. Sie besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxydul	34,712	6 — 2	34,319
Ammoniak	7,757	3 — 1	7,847
Oxalsäure	32,987	6 — 2	33,141
Wasser	24,415	18 — 6	24,693

Winkelblech betrachtet sie zusammengesetzt aus: $(\text{NH}^3)^3\text{C}^2 + 2\text{Co}^3\text{C}^2 + 18\text{H}$. Meines Erachtens würde sie vielmehr eine Verbindung von einem der letztgenannten Salze des Ammoniaks mit einem neutralen Salze sein, dessen Zusammensetzung mit $2\text{CoC} + \text{NH}^3 + 6\text{H}$ ausgedrückt werden kann.

Winkelblech fand ferner, daß das aus einem Kobaltoxydulsalze durch ein Gemische von kaustischem und unterchlorigsaurem Natron gefällte Ko-

Kobaltoxydhydrat in der Oxalsäure mit grüner Farbe aufgelöst wird, wobei aber eine partielle Zersetzung vorgeht, indem sich Kohlensäuregas unter Aufbrausen entwickelt, und das Kobaltoxyd zu Oxydoxydul reducirt wird. Zugleich wird dabei eine kleine Menge oxalsaures Kobaltoxydul gefällt, aber die Menge desselben ist um so geringer, je kälter das Gemische während der wechselseitigen Einwirkung gehalten wird, indem sich beim Erwärmen der Lösung alles in niederfallendes oxalsaures Kobaltoxydul verwandelt. Die Lösung erträgt nicht das Sonnenlicht ohne zersetzt zu werden. Bei $+50^{\circ}$ verdunstet, wird sie zersetzt; aber in ganz dünnen Schichten über Schwefelsäure eingetrocknet, schießt sie in dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln an, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, aber nicht zerfließen. Dieses Salz hat eine so schön und intensiv grüne Farbe, daß es dem mangansauren Kali gleicht. Von Kalksalzen wird es nicht durch doppelte Zersetzung zersetzt. Von kaustischem Kali wird es mit brauner Farbe gefällt; kohlensaures Kali gibt einen grünen Niederschlag, welcher an der Luft braun wird; kaustisches Ammoniak fällt nicht eine verdünnte Lösung desselben, aber wohl eine concentrirte, und der Niederschlag ist braun gefärbt. Cyankalium gibt einen weißen Niederschlag, Cyaneisenkalium einen blauen, welcher dem Berlinerblau ähnlich ist. Kohlensaure Baryterde und kohlensaure Kalkerde fallen daraus nicht das Kobaltoxyd. Durch die Analyse wurde das Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kobaltoxyd-Oxydul	45,384	1	45,201
Oxalsäure	54,612	4	54,799

was die Formel $= \text{CoO} + \text{CoO}^{\text{a}}$ gibt.

Mit oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak gibt es leichtlösliche Doppelsalze, welche krystallisirt erhalten werden können. Es sind dabei jedoch dieselben Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, wie bei dem zuletzt beschriebenen Salze, damit sie während des Eintrocknens nicht zersetzt werden. Das Kalisalz bildet dabei ein basisches Oxydul-Doppelsalz und Kohlensäure, und setzt dann rosenrothe rhombische Krystalle ab, die in Wasser unlöslich sind, und beim Glühen sich in metallisches Kobalt und kohlensaures Kali verwandeln. Dasselbe Salz kann durch Kochen des oxalsauren Kobaltoxyduls mit oxalsaurem Kali erhalten werden, wobei es sich aus der Lösung in Krystallen absetzt. — Auf das Verhalten des Kobaltoxyds zur Oxalsäure gründet Winkelblech eine Methode, das Kobalt frei von Mangan und andern Metallen zu erhalten. Das Kobalterz wird in einer Säure aufgelöst, aus dieser Lösung das Kobaltoxyd durch unterchlorigsaures Alkali gefällt, gewaschen und in der Kälte mit einer starken Lösung von Oxalsäure behandelt. Dann wird die grüne Flüssigkeit filtrirt und so lange gekocht, als noch oxalsaures Kobaltoxydul gefällt wird. Hat die Oxalsäure dabei oxalsaurer Salze, z. B. oxalsaures Mangan oder Nickel, aufgelöst, so bleiben diese in der Flüssigkeit zurück, weil sie nicht in der freien Säure, sondern in dem Wasser gelöst sind.

Mangan, Nickel und Blei geben keine diesen grünen Kobaltsalzen entsprechende Verbindungen, indem sie alle durch die Oxalsäure reducirt werden.

In Rücksicht auf das essigsaure Kobaltoxydsalz verweisen wir auf p. 117., wo bereits davon die Rede gewesen ist.

Oxalsaures Nickeloxydul Winkelblech hat seine Versuche auch auf das oxalsaurer Nickeloxydul ausgedehnt. Es ist eben

so wenig löslich in Oxalsäure, wie das Kobaltoxydulsalz. Wird es mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak gekocht, so erhält man eine blafsgrüne Lösung, welche ein noch blasserer grünes Salz von gleicher Zusammensetzung, Löslichkeit und Verhalten in einer erhöhten Temperatur, wie das Kobalt-Doppelsalz, absetzt. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser fällt Ammoniak einen sehr blafsgrünen Niederschlag, ohne dafs jedoch die Flüssigkeit ihre Farbe ganz verliert. Die Farbe des Niederschlages wird beim Trocknen heller. Er hat eine gleiche Zusammensetzung, wie das entsprechende Kobaltsalz, nämlich $= 2\text{NiC} + \text{NH}_3 + 6\text{H}$.

Das oxalsaure Nickeloxydul ist ungefähr in halb so viel Ammoniak auflöslich, als zur Auflösung des Kobaltsalzes erforderlich ist; während der freiwilligen Verdunstung der Lösung setzt diese einen grünen Niederschlag ab, welcher aus feinen Nadeln besteht und dieselbe Verbindung ist, wie die, welche aus dem Doppelsalze durch Ammoniak gefällt wird, ungeachtet die Farbe des krystallinischen Niederschlages viel dunkler ist.

Bette *) hat einige doppelte Doppelsalze beschrieben, welche in bestimmten Verhältnissen krystallisirt erhalten werden, wenn man z. B. schwefelsaures Zinkoxydkali und schwefelsaures Kupferoxydkali, oder schwefelsaures Nickeloxydkali und schwefelsaures Kupferoxydkali zusammen in Wasser auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Das angeschossene Salz bestand aus 1 Atom von einem jeden Doppelsalze und 13 Atomen Wasser. Sie unterscheiden sich von einem isomorphen Gemische beider dadurch, dafs sie sonst nur 12 Atome Wasser

Doppelte Doppelsalze von Talkerde und den Oxyden des Zinks, Nickels, Eisens und Kupfers.

*) Annal. der Pharm. XIV. 278.

enthalten müßten. Dieses 13te Atom Wasser hätte aber nothwendig eine Aenderung in der Krystallform veranlassen müssen, was Bette jedoch nicht gefunden hat, in sofern er anführt, daß das doppelte Doppelsalz eine gleiche Krystallform habe, wie die Doppelsalze, woraus es besteht, welcher Umstand einen Fehler in der Bestimmung des Wassergehalts vermuthen läßt.

Schwefelsaures Talkerde-Ammoniak gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak ein gleichbeschaffenes Resultat $= (\text{NH}^4\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}) + (\text{NH}^4\ddot{\text{S}} + \text{Cu}\ddot{\text{S}}) + 13\text{H}$. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak kamen einer ähnlichen Zusammensetzungsformel sehr nahe.

Chemische
Verbindung
des Chlor-
blei's mit
Schwefelblei.

Hünefeld *) hat gefunden, daß der röthliche Niederschlag, welcher anfänglich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsäurehaltige Bleilösung entsteht, eine Verbindung des Schwefelblei's mit Chlorblei ist, analog der entsprechenden Quecksilberverbindung. Wenn die Proportionen richtig sind, so ist er beinahe so roth, wie Mennige; im ersten Augenblick ist er gelb, wird darauf bei anfangender Zersetzung braun, und am Ende von überschüssigem Schwefelwasserstoff gänzlich in Schwefelblei zersetzt. Durch Kochen mit Wasser wird er in sich auflösendes Chlorblei und in ungelöst bleibendes schwarzes Schwefelblei zersetzt. Bei einer Analyse näherte er sich der Formel $= 2\text{PbCl} + 3\text{Pb}$; andere Analysen gaben aus dem Grunde variirende Resultate, weil man noch keine Methode kennt, um einen bestimmten Verbindungspunkt zu treffen.

Basisches sal-

Persoz **) hat ein Bleisalz beschrieben, wel-

*) Journ. für pract. Chemie, VII. 29.

**) Annales de Ch. et de Phys. LVIII. 190.

ches durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen des salpetersauren Bleioxyds mit Zinkoxyd, Filtriren der kochendheissen Lösung und Erkalten erhalten wird, wobei das basische Salz sich in krystallinischen, perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet. Dieses Salz besteht aus $Pb^2 N + H$. Dieser Verbindungsgrad ist bereits bekannt gewesen, aber in decrepitirenden Krystallkörnern abgesetzt, die kein Wasser enthalten.

v. B o n s d o r f f *) hat eine neue Verbindung des Bleioxyds mit Kohlensäure und Wasser entdeckt. Diese Verbindung wird im Allgemeinen erhalten, wenn man reines Bleioxyd mit Wasser übergiesst und längere Zeit stehen lässt, wobei das Bleioxyd aufschwillt und zu einer weissen, in der Flüssigkeit leicht suspendirbaren Substanz zerfällt. v. B o n s d o r f f erhielt sie in Gestalt einer aus Krystallblättchen gebildeten Vegetation, als er eine Bleischeibe, die er in einer Glocke aufhing, worin die Luft beständig in ihrem Maximum von Feuchtigkeit erhalten wurde, sich in Suboxyd verwandeln liess, und hierauf einen kleinen Theil der Scheibe reinigte und mit einer 6 Zoll hohen Schicht von lufthaltigem destillirten Wasser bedeckte, wo alsdann eine Vegetation sich bildete, die aus diesem Hydrocarbonat bestand. Wurde dieses zerrieben und auf der oxydirten Oberfläche ausgebreitet, so begann von jedem Punkte desselben eine neue Vegetation durch die electro-chemische Wirksamkeit, welche zwischen den Körnern des Hydrocarbonats und des Suboxyds erregt wird. v. B o n s d o r f f fand dieses Salz zusammengesetzt aus:

*) In seiner vorhin citirten Abhandlung über die Oxydation der Metalle an der Luft.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Bleioxyd	86,51	2	86,94
Wasser	3,55	1	3,78
Kohlensäure	9,93	1	9,28

Dies gibt die Formel $\text{PbH} + \text{PbC}$. Diese Verbindung hat nicht die Eigenschaft zu decken. Auf ihre Bereitung hat man jedoch ein Patent für die Bleiweißfabrication gegründet *), welche so geschieht, daß man Bleikörner mit Wasser in einem Gefäße rollen und sich abnutzen läßt, bis sie sich in ein feines Pulver verwandelt haben, worauf man dieses mit dem Wasser freiwillig in einem offenen Gefäße ganz eintrocknen läßt, wobei sich das Bleioxyd und kohlensauer wird. Hierbei bildet sich wahrscheinlich erst das Hydrocarbonat, welches dann allmählig durch die Kohlensäure der Luft in völlig gesättigtes kohlensaures Bleioxyd übergeht.

Wohlfeile
Bereitungs-
methode des
Zinnchlorids.

v. Kraskowitz **) hat folgende, wenig kostspielige Bereitungsmethode des Zinnchlorids angegeben: Man vermischt 1 Theil granulirtes Zinn mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem geeigneten Gefäße, welches für Operationen im Großen sehr wohl ein gußeisernes sein kann, und welches damit nur zur Hälfte gefüllt wird. Wenn das Gemische erhitzt wird, so entwickelt sich zuerst eine kleine Menge Wasserstoffgas, hierauf aber Schwefligsäuregas, wobei die Masse überzusteigen droht, und es deswegen nothwendig werden kann, das Gefäße durch Bespritzen seiner Außenseite mit Wasser oft abzukühlen. Von der Masse wird die überschüssige Schwefelsäure zum größten Theil abgeraucht, und erstere in einem erwärmten Mörser, so schnell wie

*) Lond. Journ. of Arts, Aug. 1833, 21.

**) Poggend. Annal. XXXV. 517.

möglich, zum feinen Pulver zerstoßen; welches man durch ein mittelfeines Sieb schlägt; worauf es mit einem gleich feinen Pulver von frisch decrepitiertem Kochsalz vermischt, und aus einer eisernen Retorte, die mit einer gläsernen, sehr wohl abgekühlten Vorlage verbunden ist, destillirt wird. Das Destillat enthält sowohl Eisen, als auch Wasser; wovon es durch Umdestillirung mit der 2- bis 4fachen Menge Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. in Glasgefäßen befreit wird. Während der ersten Operation geht durch die in der Zinnsalzmasse sich befindende freie Schwefelsäure Salzsäuregas fort, welches ein wenig Zinnchlorid mitführt; man kann dieses jedoch in Wasser auffangen, und durch Verdunsten desselben als wasserhaltiges Zinnchlorid wieder gewinnen.

Fuchs *) hat bemerkt, daß sich Chlorsilber vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz ähnlich wie Titanoxyd verhält, und warnt daher vor einer zu schnellen Beurtheilung dieser Reaction bei Analysen, wenn zum Glühen ein Silbertiegel angewandt wurde.

Chlorsilber.

Lassaigne **) hat das Palladiumjodür dargestellt. Es entsteht zwar in einem gewissen Grade, wenn fein zertheiltes Palladium bei einer richtig getroffenen Temperatur der Einwirkung von Jod ausgesetzt wird; am sichersten wird es durch Fällung des salpetersauren Palladiumoxyduls mit einer Lösung von Jodkalium gewonnen. Das Jodpalladium fällt dabei in schwarzen Flocken nieder, die nach dem Trocknen eine klumpige Masse von glasigem Bruch bilden und leicht zu Pulver zerrieben werden können. Es besteht aus $\text{PdJ} + \text{H}$. Das Wasser

Jodpalladium.

*) Journ. für pract. Chemie, V. 323.

**) Journ. de Chim. méd. 1. 2de Serie, pag. 57.

beträgt 5 Proc. von seinem Gewicht und geht bei gelinder Erwärmung fort. Einige wenige Grade unter dem Kochpunkte des Quecksilbers fängt das Jod an fortzugehen, so daß, wenn diese Temperatur unterhalten wird, das Palladium frei von Jod zurückbleibt. Das Jodpalladium ist im Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlöslich. Von Jodkalium wird es beim Kochen zu einer weinrothen Flüssigkeit aufgelöst, woraus ein Doppelsalz in schwarzgrauen, cubischen Krystallen erhalten wird.

Von Ammoniak wird das Jodpalladium ohne Farbe aufgelöst, und diese Lösung gibt beim Verdunsten oder Sättigen des Ammoniaks mit einer Säure einen pomeranzengelben Niederschlag, welcher eine Verbindung des Jodpalladiums mit Ammoniak zu sein scheint. Von Kali wird das Jodpalladium mit Hinterlassung von Palladiumoxydul zersetzt.

Jodiridium.

Derselbe Chemiker hat durch Vermischung einer Lösung von Jodiridiumchlorid mit Jodkalium und Salzsäure, und Kochen des Gemisches, Jodiridium dargestellt. Das Jodiridium fällt dabei als ein schwarzes, in Wasser und Säuren unauflösliches Pulver nieder, welches in einer höheren Temperatur zersetzt wird.

Cyantitan.

Döbereiner *) gibt an, daß man bei der Fällung des Palladiums aus einer titanhaltigen Lösung des Platinerzes mit Cyanquecksilber ein Gemische von Cyanpalladium und Cyantitan erhalte. Wird dieses Gemische in einem Destillations-Apparate bis zum Glühen erhitzt, so wird das Cyantitan in dem Halse der Retorte unzersetzt und als eine grauweiße Masse sublimirt. Dieses Cyantitan ist leicht löslich in Wasser, wird durch Ammoniak weiß

*) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

und durch Galläpfelfusion pomeranzengelb gefällt; so wie es mit Zinn und ein wenig Salzsäure das gewöhnliche violette Titanchlorür gibt.

Malaguti *) hat das krystallinische basische Antimonchlorid analysirt, welches durch Eingießen des Chlorantimons in eine große Menge Wassers und 24stündige Ruhe erhalten wird, wobei der anfänglich weisse Niederschlag zu einer schweren, graulichen, krystallinischen Masse zusammengeht. Er fand ihn zusammengesetzt aus 74,51 Antimonoxyd und 25,70 Chlorantimon, was sehr nahe der Formel $\text{SbCl}^3 + 4\text{Sb}$ kömmt, aber 2½ Proc. Oxyd zu viel gegeben hat. Vergleicht man dieses Resultat mit allen denen, welche im letzten Jahresberichte, p. 185., angeführt worden sind, so findet man hinlänglich, daß die Verbindung durchaus nicht von gleicher Zusammensetzung erhalten wird, und daß diese ganz und gar von der Wassermenge abhängig ist, die man bei dem Versuch anwendet. Wahrscheinlich gibt es mehrere Proportionen, in welchen sich Chlorantimon und Antimonoxyd verbinden, aus welchen der Niederschlag dann gemischt ist. Der, welcher eine Analyse von dieser Verbindung machen will, muß also damit anfangen, eine Methode zu finden, eine dieser verschiedenen Proportionen für sich hervorzubringen.

Die gefärbten Verbindungen, welche man erhält, wenn Schwefelantimon in Salzsäure aufgelöst und die warme Lösung abgekühlt wird, enthalten, nach Malaguti, keine chemischen Verbindungen von basischem Chlorid und Schwefelantimon, sondern sie sind simple Gemische in variirenden Verhältnissen, worin ein zusammengesetztes Microscop die mecha-

Pulvis Alga-
rothi.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 220.

nische Vermischung der ungefärbten mit der gefärbten Verbindung deutlich zeigt.

*Chemische
Analysen.*
Neue Art die
Silicate zu
analysiren.

Laurent *) hat eine verbesserte Methode vorgeschlagen zur Analyse der Silicate, welche von Salzsäure nicht aufgelöst werden. Vor einigen Jahren zeigte ich, daß man zur Analyse solcher Silicate mit vielen Vortheilen die wasserhaltige Flußsäure anwenden könne, welche erhalten wird, wenn man die concentrirte Säure bei der Bereitung in einer gewissen Menge abgekühlten Wassers auffängt. Laurent's Verbesserung besteht nun darin, für jede Analyse die Flußsäure darzustellen, und das Pulver welches analysirt werden soll, in das Wasser zu legen, in welchem man die Säure auffängt. Wenn dieses eine Verbesserung ist, so besteht sie darin, daß man zur Verwahrung der Flußsäure kein Gefäß bedarf; außerdem aber hat sie den Uebelstand, daß, abgesehen von der Unannehmlichkeit bei jeder Analyse eine Flußsäure-Destillation zu bewachen, diese Säure in einem für das Athmen gefährlichen Ueberschuß übergeht, und daher eine Vorkehrung für den Abzug der Dämpfe erforderlich macht, die auch von Laurent beschrieben worden ist. Das Pulver muß in dem Tiegel oft umgerührt werden; aber die Dämpfe der Säure kommen in einem solchen Ueberschuß, daß man den kleinen Platinspatel nicht mit den Fingern halten kann, sondern ihn mit einer besondern Zange fassen muß; die Masse muß beständig umgerührt werden, wenn sie nicht mit Klumpen von Kieselerde überzogen werden soll, und, wiewohl die Operation in $\frac{1}{4}$ Stunde geschehen könnte, so muß sie doch so lange vor sich gehen, daß die Destillation wenigstens $\frac{3}{4}$ Stun-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 427.

den unterhalten wird, wenn man nicht Gefahr laufen will, daß die Masse, wie es sich durch die zu heftige Einwirkung von Zeit zu Zeit ereignet, herausgeworfen wird. — Aus allem diesem ist es also ganz klar, daß Laurent die von mir vorgeschlagene Methode gar nicht versucht hatte, als er sich vornahm, sie zu verbessern.

Persoz *) hat als practisches Resultat seiner Arbeit über die Ordnung, nach welcher sich die Oxyde einander ausfällen, und wovon bereits oben die Rede gewesen ist, folgende, für die chemische Analyse nicht unwichtige Thatsachen angeführt.

Verschiedene
Scheidungs-
methoden von
Persoz.

1) Eisenoxydul wird von Manganoxydul geschieden, wenn die Lösung, zur Oxydation des ersteren, mit Salpetersäure, und hierauf mit Kupferoxyd gekocht wird, wodurch das Eisenoxyd niederschlägt. Es ist klar, daß beide hierauf mit Schwefelwasserstoff von Kupferoxyd befreit werden müssen.

2) Die Oxydule von Kobalt, Nickel, Cerium, so wie das Zinkoxyd, werden von den Oxyden des Urans, Eisens, Chroms und von der Thonerde durch Kupferoxyd geschieden.

3) Das Eisenoxydul wird durch Kupferoxyd von Chromoxyd (Cr) geschieden. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so behandelt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und nachdem darin das Eisenoxyd dadurch zu Oxydul reducirt worden ist, wird das Chromoxyd durch Kupferoxyd gefällt.

4) Um die Oxydule von Kobalt und Nickel von Manganoxydul zu scheiden, verwandelt man sie erst in Chlortire, und fällt dann die beiden ersteren durch Quecksilberoxyd aus. Persoz wendet

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 199.

dazu vorzugsweise das aus dem salpetersauren Salz auf trockenem Wege bereitete Oxyd an.

5) Cadmiumoxyd wird von Wismuthoxyd durch Thonerde geschieden, welche das letztere ausfällt.

6) Zinnoxidul wird von Zinnoxid durch Thonerde gefällt. Hierbei entsteht jedoch die Frage, ob nicht das, was hierbei gefällt wird, Zinnsesquioxidul ist?

7) Zinnoxidul wird von Antimonoxyd durch Thonerde geschieden.

Aus einer Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure, welche neben den Oxyden von Cerium, Uran, Kobalt, Nickel, Mangan und Zinkoxyd zugleich auch die Oxyde von Uran, Eisen, Chrom, Titan, Vanadium und Thonerde enthält, werden durch Kupferoxyd alle die letztgenannten gefällt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Anwendung so einfacher Scheidungsmittel für die chemische Analyse ein großer Gewinn sein, vorausgesetzt, daß sie hinreichend scharf sind. Persoz hat sich vorgenommen, diese Untersuchung auch auf andere Säuren, als Salpetersäure und Salzsäure, zu erstrecken.

Als Beispiel seiner Methode hat er die Analysen vom Cerit und von der Pechblende angeführt. Bei dem ersteren wandte er Kupferoxyd an, um das Eisen zu fällen. Die Pechblende wurde aufgelöst, dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, und hierauf mit Salpetersäure oxydirt. Durch Kupferoxyd wurde nun Uranoxyd und Eisenoxyd gefällt. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salpetersäure gelöst und mit Quecksilberoxyd gekocht, welches Eisenoxyd fällte. In der Lösung blieb dann Uranoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd zurück, wovon die beiden letzteren durch Schwefelwasser-

stoff gefällt wurden. — Persoz fügt hinzu, daß Bleioxyd statt Kupferoxyd angewandt werden könne; daß aber die Leichtigkeit, mit welcher es basische Salze bildet, das Resultat stets verwickelter mache.

Döbereiner *) gibt folgende Methode an, um Kobalt und Mangan zu scheiden: Die Chlortüre dieser Metalle werden in sehr wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit ihrem 15- bis 20fachen Volum Aethers vermischt, wodurch das Chlormangan ausgefällt wird, das Chlorkobalt aber zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das Chlormangan wird hierauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und diese Lösung aufs Neue mit Aether ausgefällt, was noch einmal wiederholt werden muß, um alles Kobalt zu entfernen.

Kobalt und
Mangan zu
scheiden.

Jordan **) hat einen Apparat für die Silberprobe auf nassem Wege beschrieben, von dem er vermuthet, daß er' größere Bequemlichkeit darbiete, als der von Gay-Lussac. Die Probirung geschieht übrigens nach ganz analogen Prinzipien.

Silberprobi-
rung auf nas-
sem Wege.

Gay-Lussac ***) fand bei einer strittigen Silberprobe auf nassem und trockenem Wege, wobei auf dem ersteren $\frac{1}{2}$ Proc. Silber mehr als auf dem letzteren gefunden war, daß das Silber Quecksilber enthielt, welches mit dem Chlorsilber zuleich gefällt worden war, welche Fällung des ersteren statt findet, gleichviel ob die Lösung Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalte. Wenn im Silber 4 bis 5 Tausendtheile Quecksilber enthalten sind, so hat das gefällte Chlorsilber nicht die Eigenschaft, sich im directen Sonnenlichte zu schwär-

*) Annal. der Pharmacie, XIV. 254.

**) Poggend. Annal. XXXIV. 46.

***) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 218.

zen, so daß man dadurch diese Einmischung sehr leicht erkennen kann. Sogar von 2 Tausendtheilen wird die Schwärzung des Chlorsilbers im Sonnenlichte wenig merkbar. Aber Gay-Lussac fand, daß man bei einem so geringen Quecksilbergehalte seine Gegenwart doch bemerklich machen kann, wenn man anfänglich nur $\frac{1}{4}$ des aufgelösten Silbers fällt, womit dann schon das Quecksilber niederfällt. Der Niederschlag setzt man dann dem Sonnenlichte aus und, enthielt das Silber auch nur $\frac{1}{2}$ Tausendtheil Quecksilber, so verräth es sich doch dadurch, daß es die Schwärzung der dem Lichte zugewandten Seite des Niederschlages zu verhindern vermag.

Scheidung
des Palladiums von
Kupfer.

Döbereiner *) gibt folgende Methode an, um Palladium von Kupfer zu scheiden: Beide Metalle werden in Salpetersäure aufgelöst, die mit vielem Wasser verdünnte Lösung wird mit ameisen-saurem Kali vermischt und gekocht, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt, wodurch das Palladium reducirt wird, und das Kupfer in der Lösung bleibt. Ist in der Lösung auch Silber zugegen, so wird auch dieses reducirt.

Einfache Analyse der Platin-
erze.

Döbereiner d. J. **) hat folgende Vereinfachung der Analyse der Platinerze vorgeschlagen: Das Platinerz wird in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte aufgelöst. Die Salpetersäure wird auf einmal zugesetzt, die Salzsäure aber in kleinen Portionen. Ob die Säure gesättigt sei, erkennt man an dem anfangenden Stossen beim Kochen. Das Destillat, welches Osmium enthält, wird mit Kalkmilch gesättigt, filtrirt und kochend mit ameisen-sau-rem

*) Annal. der Pharmacie, XIV. 16.

**) A. a. O. pag. 255.

rem Kali gefällt, wobei das reducirte Osmium als ein blaues Pulver niederfällt.

Das in der Säure Ungelöste wird mit Ammoniak behandelt und damit auf einen Chlorsilbergehalt geprüft.

Die freie Säure der Lösung wird an einem dunklen Orte, bei Feuerlicht, mit Kalkmilch gesättigt, so nahe wie möglich; darauf wird sie mit Kalkwasser, welches man in grossem Ueberschusse zusetzt, gefällt, dann schnell filtrirt und der Niederschlag mit Kalkwasser gewaschen. Dieser Niederschlag enthält keine Spur von Platin, sondern die Oxyde von Iridium, Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer. Die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure sauer gemacht und durch Zink gefällt. Sobald die Flüssigkeit farblos ist, ist das Platin ausgefällt. Von dem Zink wird das Platin mit Wasser und verdünnter Salzsäure wohl abgespült, worauf es zur Befreiung von der Mutterlauge mit Wasser und zuletzt mit Salzsäure ausgekocht wird. Dann wird es gut ausgewaschen, und das Palladium daraus mit reiner Salpetersäure ausgezogen.

Der durch Kalkwasser entstandene Niederschlag wird noch feucht in Salzsäure aufgelöst, und aus der Lösung das Palladium und Kupfer durch Cyanquecksilber ausgefällt. Diese werden dann nach der vorhin angeführten Methode getrennt.

Die mit Cyanquecksilber vermischte Flüssigkeit wird nun mit Salmiak vermischt und eingetrocknet. Aus der trocknen Salzmasse zieht Alkohol von 0,833 spec. Gew. das Eisenchlorid. Durch Glühen wird dann der Rückstand reducirt, und Iridium und Rhodium mit saurem schwefelsauren Kali geschieden.

**Scheidung
des Eisen-
oxyds von
Phosphor-
säure.**

Erdmann *) empfiehlt als die beste Art, Eisenoxyd und Phosphorsäure quantitativ zu scheiden, das phosphorsaure Eisenoxyd mit Ammoniak zu fällen, und den Niederschlag durch Glühen mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, welches sich dabei vollkommen der Phosphorsäure bemächtigt. Ist in dem Niederschlage zugleich phosphorsaure Thonerde enthalten, so löst sich diese durch das Alkali mit in dem Wasser auf, kann aber geschieden werden, wenn man die Natronlösung mit Salpetersäure bis zum geringen Ueberschuß sättigt, und dann mit Ammoniak als basische phosphorsaure Thonerde ausfällt. Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

**Leichtes Reduc-
tionsmit-
tel für metal-
lische Gifte.**

Göbel **) empfiehlt das ameisensaure Natron als bestes Reducionsmittel, sowohl der Oxyde, als auch der Schwefelmetalle und Salze, bei gerichtlichen microchemischen Untersuchungen auf metallische Gifte, zu welchem Zweck es mit dem zu prüfenden Körper vermischt, und damit in einer gewöhnlichen kleinen Röhre in der Flamme einer Lampe erhitzt wird. Er führt an, auf diese Weise im Kermes, Sulphur auratum und schwarzen Schwefelantimon $\frac{1}{1000}$ beigemischten Schwefelarseniks entdeckt zu haben. Es verdient diese Angabe gewiß alle Aufmerksamkeit; aber man kann fragen, wie vorher bestimmt worden sei, daß diese Präparate nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Schwefelarsenik enthielten?

**Kohlenoxyd-
gas als Reduc-
tionsmit-
tel bei chemi-**

Er empfiehlt überhaupt das Kohlenoxydgas als ein geeignetes Reducionsmittel für Metalloxyde. Chlorsilber gab dabei metallisches Silber und Chlor-

*) Journ. für pract. Chemie, V. 470.

**) A. a. O. VI. 382.

kohlenoxyd (Phosgengas). Bekanntlich hat Sef-
ström gefunden, daß die Eisenerze in den Eisen-
hütten durch Kohlenoxydgas zu metallischem Eisen
reducirt werden, indem sich diese Reduction darin
weiter erstreckt, als die Einwirkung der Kohle ge-
schehen kann, so daß die Gußeisenschmelzung auf
2 Momenten beruht: 1) der Reduction mittelst Koh-
lenoxydgas in gelinder Glühhitze, und 2) Vereini-
gung des reducirten Eisens mit Kohle, und darauf
folgende Schmelzung bei einer noch stärkeren Hitze
und weit unten im Hophofen.

Gay-Lussac *) hat eine neue Vorschrift zur
Bestimmung des Chlorgehalts in dem sogenapnten
Chlorkalk gegeben, welche Bestimmung man Chlo-
rometrie genannt hat. Bekanntlich gründen sich
die früheren Methoden auf das Vermögen des Chlor-
kalks, die Farbe der Indigblau-Schwefelsäure zu
zerstören; aber die Veränderlichkeit dieser veran-
laßte wiederholte Versuche, bessere Methoden zu
ermitteln, welche in diesen Jahresberichten angeführt
worden sind. Dem Indigblau hat er nun drei an-
dere Lösungen substituirt, wovon jede für sich ge-
braucht werden kann. 1) Eine Lösung von arse-
niger Säure in Salzsäure; 2) eine Lösung von Cyan-
eisenkalium; 3) eine Lösung von salpetersaurem
Quecksilber. Von diesen macht man sich Lösun-
gen, wovon ein gegebenes Volum eine bekannte
Menge des Reactionsmittels enthält. Kurz vor dem
Versuche wird die anzuwendende Lösung mit einem
Tropfen Indigblau gefärbt. Darauf macht man sich
von dem Chlorkalk eine Lösung in einem bestimm-
ten Maafs Wasser, und untersucht, wie viel davon
zugesetzt werden muß, um das Indigblau zu zer-

Chlorome-
trie.

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 225.

stören. So lange von dem Reactionsmittel noch etwas übrig ist, erhält sich die blaue Farbe, deren Verschwinden anzeigt, daß man genug zugesetzt habe. Bei Quecksilberoxydsalz bedarf es des Zusatzes von Indigblau nicht; man fällt sie in einer Proberöhre mit Salzsäure, und setzt so lange Chlorkalklösung zu, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Das Chlortür absorbiert das Chlor und verwandelt sich damit so schnell in Chlorid, daß dazu kein Ueberschuß von Chlor erfordert wird. Von diesen dreien gibt Gay-Lussac der arsenigen Säure den Vorzug.

Dieselbe Prüfungsmethode wendet er auch auf den Braunstein an. 3,89 Grm. Mangansuperoxyd geben 1 Liter Chlorgas. Der unreinere Braunstein gibt nach Verhältniß seiner Unreinheit weniger. Man wiegt 3,89 Grm. Braunstein ab, fängt davon das Chlor in kohlen saurem Kali oder Natron auf, und unterwirft diese Lösung der Chlorometerprobe. In Betreff des Näheren muß ich auf seine Abhandlung verweisen.

Mineralogie.

Gerhardt.*) hat die sehr verdienstliche Arbeit unternommen, die procentischen Resultate einer Menge analysirter Silicate zu durchrechnen und sie mit den aus den Analysen gezogenen Formeln zu vergleichen. Dabei fanden sich bei den Formeln eine Menge von gröfseren oder geringeren Unrichtigkeiten, die theils durch Rechnungsfehler, theils durch Druckfehler entstanden waren, und die der eine Schriftsteller von dem andern abgeschrieben hat. Mit dieser nützlichen und mühsamen Arbeit hat er noch eine andere verbunden, nämlich neue Formeln zu entwerfen. Diese beiden Sachen sind jedoch nicht gleich leicht, und die letztere erfordert etwas mehr, als rechnen zu können. Die Mineralien sind aus ihren, wenn man so sagen darf, Mutterlaugen auskrystallisirt, und schliefsen davon in ihrer krystallisirten Masse mehr oder weniger ein, welches, wenn es mit in die Formeln kommt, darin gewifs noch fremder ist, als in den Krystallen selbst. Die Verbindungen in bestimmten Verhältnissen sind bestimmten Gesetzen unterworfen, und gestatten nicht die Erdichtung von Zwischengraden, wie man sie gerade bedarf; die Krystallformen sprechen auch ein Wort mit, welches in vielen Fällen verstanden wer-

Neue Berechnung der Zusammensetzungsformeln der Silicate.

*) Journ. für pract. Chemie, IV. 44 u. 105.

den kann und stets die Aufmerksamkeit auf sich ziehen muß; isomorphe Substitutionen finden oft statt, aber isomorphe Körper substituiren sich einander nicht immer, und es ist nicht erlaubt, alles, was die Formel zu einer isomorphen Einheit bedarf, blindlings zusammenzuschlagen. Einige der von Gerhard aufgestellten neuen Formeln sind offenbar richtig, andere sind wahrscheinlicher, als die, welche er verbessert hat; die meisten aber sind unzulässig. Zu diesen rechne ich z. B. die Formeln für den Amphibol und den Pyroxen, worin er von allen Basen eine isomorphe Einheit macht, und eine solche auch von der Kieselerde und der Thonerde, wenn diese letztere zugegen ist. Wenn die Einheit der Basen durch B, und die Einheit der Säure durch S ausgedrückt wird, so ist die mineralogische Formel $= B^2 S^{21}$, oder die chemische $= B^3 Si^7$. Bei dem Feldspath findet er für das erste Glied überall $2BS^4$, und das andere variirend zwischen 5 und 9 Atomen AS^3 , ohne daß diese großen Abweichungen sich in der Krystallform ausdrücken.

Neue Mineralien.
Kupferantimon-
glanz.

H. Rose *) hat den von Zinken entdeckten und benannten Kupferantimonglanz vom Harz analysirt; nach ihm besteht er aus:

Schwefel	26,34
Antimon	46,81
Eisen	1,39
Kupfer	24,46
Blei	0,56

welches die Formel $= Cu + \overset{m}{Sh}$ gibt. Gustav Rose **) hat die Krystallform beschrieben.

*) Poggend. Annal. XXXV. 357 u. 361.

**) A. a. O. pag. 360.

Boulanger *) hat ein aus Schwefelblei und Schwefelantimon bestehendes neues Mineral beschrieben, welches bei Molières, im Canton Vigan, Departement Gard in Frankreich, vorkommt. Bis jetzt ist es nur als eine krystallinische Masse von gewunden faserigem Bruch gefunden worden. Sein spezifisches Gewicht ist = 5,97. Auswendig ist es mit Eisenoxyd und gelben Theilen bekleidet, die durch Oxydation des Minerals entstanden zu sein scheinen. Es kommt in Quarz mit Schwefelkies vor. Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht; in Salzsäure löst es sich beim Kochen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, vollkommen auf. Durch Auflösung in Salzsäure, wobei eingemengter Quarz und Schwefelkies ungelöst blieben, wurde es analysirt. Es besteht aus:

		Nehmen auf an Schwefel.	
Antimon	23,2		8,68
Blei	49,0	7,59	8,44
Eisen	1,1	0,65	
Kupfer	0,8	0,20	
Schwefel	16,9		17,92
Schwefelkies	5,6		
Quarz	0,6		
	<u>97,2</u>		

Mit Vernachlässigung der kleinen Einmischungen von Eisen und Kupfer, besteht also dieses Mineral hauptsächlich aus $3\text{Pb} + \text{Sb} = \text{Pb}_3\text{Sb}$. Dieser Verbindungsgrad ist vorher im Bournonit vom Pfaffenberg bei Neudorff (Jahresb. 1831, p. 170.), worin er mit dem entsprechenden Kupfersalze vereinigt ist, gefunden worden. Wir kennen also

*) Poggend. Annal. XXXVI. 484.

jetzt vier verschiedene bestimmte Verbindungen des Schwefelantimons (des unterantimonigen-Sulfids) mit Schwefelblei, nämlich Zinkenit $= \text{Pb}^{\text{III}}\text{Sb}$, Jamesonit $= \text{Pb}^{\text{III}}\text{Sb}^2$, Federerz Pb^2Sb , und das neue noch nicht benannte Mineral $= \text{Pb}^{\text{III}}\text{Sb}$.

Nickelwismuthglanz.

v. Kobell *) hat unter dem Namen Nickelwismuthglanz ein neues Mineral beschrieben, von Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen, wo es mit Quarz und Kupferkies vorkommt, und Quarz ganz fein eingemischt enthält. Es krystallisirt in Würfeln und Octaëdern, besitzt eine hell stahlgraue Farbe und Metallglanz. Dabei ist es spröde und gibt ein graues Pulver. Seine Härte fällt zwischen Flußspath und Apatit. Es besteht aus:

Schwefel	38,46
Nickel	40,65
Eisen	3,48
Kobalt	0,28
Wismuth	14,11
Kupfer	1,68
Blei	1,58

Nach dieser Analyse berechnet v. Kobell die Formel $= \text{Bi} + 4\text{Ni}$, worin jedoch ein Atom Nickel durch Eisen substituirt ist. Dieser Schwefelungsgrad des Nickels ist bisher noch nicht angetroffen worden.

Dréelith.

Unter dem Namen Dréelith (dem Marquis De Drée zu Ehren) hat Dufresnoy **) ein von De Drée als neu bestimmtes Mineral beschrieben, welches auf den Halden der verlassenen Bleigrube La

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 332.

**) Annales de Ch. et de Ph. LX. 102.

Nuisière, in der Nachbarschaft von Beaujeu in Frankreich, vorkömmt. Dieses Mineral findet sich in sehr kleinen, weißen, rhomboidalen Krystallen mit matter Oberfläche, aber von glänzendem Bruch. Es ist dem Chabasit sehr ähnlich. Sein spec. Gew. = 3,2 bis 3,4. Es ist ein wenig härter als Kalkspath, und schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weißen, blasigen Glase. Mit Salzsäure braust es ein wenig auf, löst sich aber nur zum Theil darin auf. Die Krystalle sitzen in Drusenhöhlen in einer quarzartigen Bergart, gemengt mit Theilen von verwittertem Feldspath. Das Mineral fand er zusammengesetzt aus:

Schwefelsaurer Baryterde .	61,731
Schwefelsaurer Kalkerde . .	14,274
Kohlensaurer Kalkerde . .	8,050
Kalkerde	1,521
Kieselerde	9,712
Thonerde	2,404
Wasser	2,308

Seine atomistische Zusammensetzung kann noch nicht bestimmt werden.

Laurent *) hat ein Mineral beschrieben und analysirt, welches er für neu hält, und welchem er den Namen Wichtyn gegeben hat, weil es an einer Stelle in Finland vorkommen soll, die Wichty (?) heisst. Es ist schwarz, von mattem und schwachmuschligem Bruch, hat zwei deutliche, nicht leicht zu findende Durchgänge, welche ein rhomboidisches, fast rechtwinkliges Prisma ausweisen. Spec. Gew. = 3,03. Es ritzt Glas, wirkt auf die Magnetonadel, wird nicht von Säuren aufgelöst, enthält kein Was-

Wichtyn.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 109.

ser, und schmilzt zu einem schwarzen Email. Seine Zusammensetzung ist:

Kieselerde	56,3	enthält Sauerstoff =	29,2	4.
Thonerde	13,3	"	"	1.
Eisenoxyd	4,0	"	"	
Eisenoxydul	13,0	"	"	
Kalkerde	6,0	"	"	1.
Talkerde	3,0	"	"	
Natron	3,5	"	"	
Verlust	0,9			

Laurent leitet daraus die Formel

$$= \frac{N}{C} \left\{ \frac{S}{M} + \frac{A}{F} \right\} S^2 \text{ ab.}$$

Bekannte Mineralien.
Diamanten in Nordafrika.

In dem Goldsande des Flusses Gupel in der Provinz Constantine in Nordafrika sollen Diamanten vorkommen. Drei solcher sind von den Eingebornen dem Sardinischen Consul Peluzo verkauft worden, welcher sie nach Frankreich geschickt hat. Zwei von diesen Diamanten sind für die Sammlung des Jardin des plantes angekauft, und Brongniart *) hat in Beziehung hierauf erwähnt, daß die Carthaginienser bereits mit Diamanten gehandelt hätten, die sie aus dem Innern von Afrika erhielten.

Platinsand in Ava.

Im Lande der Birmanen, nicht weit von der Stadt Kannä, hat man einen mit Goldkörnern und deren gewöhnlichen Begleitern untermischten Platinsand gefunden. Er findet sich in dem Sande der Bäche, welche sich in den Fluß Kyendween ergießen. Nach einer vorläufigen Untersuchung von Prinsep **) enthält er 20 Procent Platin und 80

*) Bullet. de la soc. Géol. IV. p. 164. — Poggend. Annal. XXXII. 480.

**) Poggend. Annal. XXXIV. 380.

Procent Iridium. Dieses stimmt sehr nahe mit der Zusammensetzung des sogenannten Iridiums von Sibirien überein, welches von L. Svanberg *) analysirt worden ist, der es zusammengesetzt fand aus:

Iridium	76,85
Platin	19,64
Palladium	0,89
Kupfer	1,78
	<hr/> 99,16

Das spec. Gew. dieses gediegenen Iridiums, welches Breithaupt zu 23,646 bis 22,49 angegeben hatte, fand Gustav Rose = 22,65. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Bei Rheinbreitbach und bei Moldava kommt bei Kupferblüthe. kanntlich eine Varietät des natürlichen Kupferoxyduls in haarförmigen Krystallen vor, die den Namen Kupferblüthe erhalten hat. Suckow **) hat diese Krystalle untersucht, und gefunden, daß, wiewohl sie einerseits nichts anderes als reines Kupferoxydul sind, dessen Krystallform gewöhnlich dem regulären Systeme angehört, diese Krystalle doch andererseits sechsseitige Prismen mit Winkeln von 120° und schief abgestumpften Enden sind. In Betracht dieser Dimorphie glaubt Suckow, die Kupferblüthe für eine eigenthümliche Mineralspecies erklären zu müssen.

In dem Serpentin von Hume, auf Negroponte in Hydromagnesia Griechenland, ist natürliche Magnesia gefunden worden; sie wurde von v. Kobell ***) untersucht, und hat mit der künstlichen ganz gleiche Zusam-

*) Poggend. Annal. XXXIV. 379.

**) A. a. O. pag. 528.

***) Journ. für pract. Chemie, I. 80.

mensetzung. Vorher ist sie nur aus den Serpentinlagern bei Hoboken, New-York in den Vereinigten Staaten, bekannt gewesen. v. Kobell hat ihr den Namen Hydromagnesit gegeben.

Serpentin-
krystalle.

Quenstedt *) hat die Krystallform der Afterkrystalle des bei Snarum in Norwegen vorkommenden Specksteins untersucht, und gefunden, daß sie mit der des Olivins übereinstimmt, weshalb er die Vermuthung aufstellt, daß sie durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf Olivin entstanden sein könnten, während der geologischen Periode, in welcher man vermuthet, daß das Wasser der Erde noch einen Theil von ihrer Atmosphäre ausgeübt habe.

Thonarten.

Zu den interessanten Untersuchungen Forchhammer's über die Zusammensetzung der Thonarten, welche ich im letzten Jahresb., p. 218., anführte, habe ich aus seiner nun publicirten ausführlichen Abhandlung **) darüber noch die Analyse des Porzellanthon's von Passau hinzuzufügen, welcher nicht durch Verwitterung von Feldspath, sondern von Porzellanspath entsteht, und deswegen eine andere Zusammensetzung hat, als die im vorigen Jahresb. angeführten Thonarten ($A^2 S^{12} Aq^5$). Nach Abzug der kohlensauen Kalkerde, des kohlensauen Eisen- und Manganoxyduls, und des unlöslichen Rückstandes, besteht nämlich der Passauer Thon aus:

Kieselerde	46,92
Thonerde	34,81
Wasser	18,27

entsprechend der Formel $A^2 S^{12} + Aq$.

*) Poggend. Annal. XXXVI. 370.

**) A. a. O. XXXV. 334.

Bley *) hat einen Thon vom Guttenberge bei Halle an der Saale untersucht, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde	39,625
Thonerde	45,000
Kohlensaurer Talkerde	3,320
Eisenoxyd	0,067
Manganoxydul	0,187
Wasser	10,000

Diese Resultate entsprechen sehr nahe der Formel
 $= 2AS + Ag.$

Forchhammer **) hat den Kieselsinter vom Geyser, den Cacholong und den Feueropal von den Färbern mit folgenden Resultaten untersucht: Opale.

	Kieselsinter.	Cacholong.	Feueropal.
Kieselerde	84,50	95,50	88,73
Thonerde	3,07	0,20	0,99
Eisenoxyd	1,92	—	—
Kalkerde	0,69	0,06	0,49
Kali und Natron	0,91	0,15	0,34
Talkerde	1,05	0,80	1,48
Wasser	7,87	3,49	7,97

Das Bleigummi hat sich auch bei Nuisière, in der Nachbarschaft von Beaujeu, gefunden. Vorher war es nur bei Huëlgoat gefunden worden. Dufresnoy ***) hat es analysirt und mit dem vom zuletzt genannten Orte gleich zusammengesetzt gefunden, nämlich $= PbAl^2 + 6H.$ Es war mechanisch mit ein wenig phosphorsaurem Blei vermischt.

*) Journ. für pract. Chemie, V. 313.

**) Poggend. Annal. XXXV. 349.

***) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 440.

Feldspath. : **Kayser *)** hat einen Cyclus von 12 Gesetzen
Zwillingskry- für Zwillingskrystalle, nach welchem die Feldspath-
stalle dessel- krystalle zusammengewachsen sein können, beschrie-
ben. ben. In Betreff dieser Arbeit muß ich auf die Ab-
 handlung hinweisen.

Künstlicher **Heine **)** hat in den Schlacken eines Hoh-
Feldspath. ofens Krystalle von Feldspath gefunden, welche aus
 der Schlacke angeschossen waren. Er fand sie zu-
 sammengesetzt aus :

Kieselerde	65,953
Thonerde	18,501
Eisenoxyd	0,885
Kalkerde	4,282
Kupferoxyd	0,128
Kali	10,466

Zersetzung **Forchhammer ***)** hat gezeigt, dafs, wenn
des Feld- man pulverisirten Feldspath der Einwirkung des
spaths durch Wassers von $+222^{\circ}$ in einem Gefäfse, welches
Wasser bei den dazu nöthigen Druck von mehr als 23 Atmos-
hoher Tem- phären aushält, aussetzt, dieses Wasser daraus so
peratur und viel Liquor silicum auszieht, dafs es alkalisch rea-
hohem Druck. girt, und dafs man durch Sättigung desselben mit
 Salzsäure und Abdunsten mit Platin gefälltes Dop-
 pelsalz erhalten kann.

Natronspodu- **Laurent †)** hat einen Natronspodumen von
men. Arriege in Frankreich analysirt; er bestand aus:

Kieselerde	62,6	Sauerstoff =	32,5	11.
Thonerde	24,6	"	"	11,5 4.
Eisenoxyd	0,1			

*) Poggend. Annal. XXXIV. 109. 301.

**) A. a. O. pag. 351.

***) A. a. O. XXXV. 354.

†) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 108.

Natron	8,9	Sauerstoff	= 2,2	} 1.
Kalkerde	3,0	"	" 0,8	
Talkerde	0,2			

Laurent gibt dafür die Formel $= \frac{C}{N} \left\{ S^2 + 4AS^2 \right.$

Diese Analyse stimmt sehr nahe mit meiner von dem Natronspodumen aus der Nachbarschaft von Danvikstull in Stockholm (Jahresb. 1825, p. 147.) überein.

Laurent und Holms *) haben ein Mineral analysirt, womit gewisse Laven des Vesuvs angefüllt sind, so dafs sie wie Porphyr aussehen. Die Krystalle sind weifs, von glasigem Bruch, und für Feldspath angesehen worden. Sie bestanden aus:

Kieselerde	49,9	Sauerstoff	25,00	18.
Thonerde	34,0	"	15,90	} 12.
Eisenoxyd	2,4	"	0,72	
Natron	5,1	"	1,30	} 1.
Kali	0,9	"	0,15	
Kalkerde	9,5	"	2,66	} 2.
Talkerde	0,2	"	0,01	

$= \frac{N}{K} \left\{ S^2 + 2CS^2 + 12AS \right.$

Lappe **) hat einen Asbest von Korök auf Grönland analysirt. Er ist weifs, langfaserig, seidenglänzend, mit leicht trennbaren und etwas spröden, aber etwas stechenden Fasern. Er ist zusammengesetzt aus:

Kieselerde	58,48
Eisenoxydul	9,22

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 332.

**) Poggend. Annal. XXXV. 486.

Talkerde	31,38
Kalkerde	0,04
Spuren von Mangan, Thonerde und Phosphorsäure .	0,88

Er ist also $= fS^2 + 6MS^2$, oder $f \left. \begin{matrix} M \\ f \end{matrix} \right\} S^2$. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der am Taberg in Wärmeland vorkommende Asbest eine ähnliche Zusammensetzung habe.

Chloritspath. Der im Jahresb. 1834, p. 147., erwähnte Chloritspath ist von Erdmann *) analysirt worden, welcher ihn zusammengesetzt fand aus:

	1.	2.
Kieselerde	24,90	24,963
Eisenoxydul	28,89	31,204
Thonerde	46,20	43,833

Hieraus ergeben sich 3 Atome Eisenoxydul, 2 Atome Kieselerde und 3 Atome Thonerde als die geringste Anzahl von Atomen, welche darin mit einander vereinigt sein können. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die stärkste Base oder die stärkste Säure darin getheilt ist. Erdmann nimmt die letztere als getheilt an, und gibt danach die Formel $= fS + A^3S$. Im ersteren Falle würde diese $= fS^4 + fA^6$ sein. Da das Eisenoxydul die Thonerde ganz ausfällt, und da die Kieselerde hier nicht ausreicht, mit dem Oxydul ein neutrales Salz zu bilden, so ist es wohl wahrscheinlich, daß eine Verbindung, wie $fS + A^3S$ ist, nicht Bestand haben kann; sondern daß sie in ein Aluminat und in ein höheres Silicat verwandelt werde.

Bey-

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 89.

Beyrich *) hat in der Nachbarschaft von Phenakit. Framont, im Ober-Breusch-Thale, einen neuen Fundort des Phenakits (Jahresh. 1834, p. 156.) entdeckt. Seine Krystalle, die er beschrieben hat, weichen etwas von dem aus Sibirien ab, seine Zusammensetzung aber ist nach Bischof's Analyse diesem ganz gleich, nämlich ein Bisilicat der Beryllerde.

Nordenskiöld **) hat den Cymophan in Cymophan. dem Smaragd und Phenakit führenden Glimmerschiefer der Gegend von Ekatherinenburg gefunden. Bei Tageslicht ist dieses Mineral grünlich, bei Lampenlicht aber roth. Dieser Umstand läßt erkennen, daß seine färbende Substanz Chromoxyd ist.

v. Kobell ***) hat ein Mineral von Grofsarl Epidot-Gabbro. im Salzbürgischen beschrieben, welches er Epidot-Gabbro nennt. Es ist ein graugrüner, amorpher Epidot von 3,2 spec. Gew., in welchem ein Theil der Kalkerde durch Kali und Talkerde, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Die von Besnard angestellte Analyse gab:

Kieselerde	40,00
Thonerde	26,46
Eisenoxyd	6,33
Kalkerde	20,66
Talkerde	3,60
Kali	1,5

welches die Formel $= \frac{C}{M} \left\{ S + 2 \frac{A}{F} \right\} S$ gibt.

Fuchs †) hat die schwarze Kreide von Lud-Zeichenschie-

*) Poggend. Annal. XXX. 519.

**) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 133.

***) Journ. für pract. Chemie, V. 212.

†) A. a. O. pag. 322.

fer (schwarze wiesstadt im Bayreuthen untersucht und, zusammen-
Kreide). mengesetzt gefunden aus:

Kieselerde	57,59
Thonerde	12,92
Kali (natronhaltig)	4,02
Talkerde	0,57
Eisenoxyd	0,87
Kohle	17,52
Wasser	6,30

Sie ist also ein Gemenge eines erdigen Minerals mit Kohle. Dieses Mineral scheint so zusammengesetzt zu sein, daß die Thonerde und das Kali darin mit so viel Kieselerde gesättigt sind, daß deren Sauerstoff vier Mal so viel als der der Basen beträgt. Fuchs vermuthet darin eine Spur von Vanadin, weil die Thonerde mit Schwefelsäure eine gelbe Farbe gab, die durch zugefügte Weinsäure bläulich wurde.

Baryto-
Calcit.

Johnston *) hat einen Baryto-**Calcit** ($\text{BaC} + \text{CaC}$) von Alston-Moore, seinem gewöhnlichen Fundorte, und einen andern von Fallow-Field in der Nachbarschaft von Hexham in Northumberland beschrieben; beide hatten die Krystallform des Aragonits und ein spec. Gew. = 3,76; der letztere hatte aber eine rothbraune Farbe. Bekanntlich hat der gewöhnliche Baryto-**Calcit** die Form des Kalkspaths, wogegen der Baryto-**Calcit** denselben Dimorphismus besitzt, wie der Kalkspath. Die Baryterde ist also isomorph mit Talkerde.

Wolframsau-
res Bleioxyd.

Naumann **) hat verschiedene Krystallverhältnisse des wolframsauren Bleioxyds beschrieben

*) Poggend. Annal. XXXIV. 668.

**) A. a. O. pag. 373.

und abgebildet, in Betreff welcher ich jedoch auf seine Abhandlung verweisen muß.

Winkelblech *) hat den Kobaltvitriol von Kobaltvitriol. Bieber analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Talkerde :	3,864	1	3,789
Kobaltoxydol	19,909	3	20,632
Schwefelsäure	29,058	4	29,396
Wasser	46,830	28	46,183

Seine Zusammensetzung kann also ausgedrückt werden durch $\text{MgS} + 3\text{CoS} + 28\text{H}$.

Erdmann **) hat zwei Sumpferze aus der Sumpferze. Nachbarschaft von Leipzig analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	1.	2.
Wasser	28,800	23,950
Kieselerde	9,200	5,950
Phosphorsäure	10,990	9,576
Thonerde	0,411	0,730
Eisenoxyd mit Spuren von Mangan	51,100	60,500

Das im vorigen Jahresb., p. 211., von Fuchs beschriebene Mineral, welches er Triphyllin genannt hat, kommt, nach näheren von Fuchs ***) darüber eingezogenen Nachrichten, bei Rabenstein in demselben Quarzbruch mit dem rosenrothen Quarz, Smaragd und Tantalit vor. Der auf derselben Stelle vorkommende Triplit ist nichts anders, als verwiteter Triphyllin, welcher deutlich inwendig aus dem Uebergange des Triplits in den Triphyllin hervor-

Triphyllin
und Triplit.

*) Annal. der Pharmacie, XIII. 267.

**) Journ. für pract. Chemie, V. 470.

***) A. a. O. pag. 319.

geht. Der Triplit enthält keine Spur von Lithion mehr und ist zusammengesetzt aus:

Phosphorsäure	35,70
Eisenoxyd	48,17
Manganoxyd	8,94
Kieselerde	1,40
Wasser	5,30

Nach Fuchs kann der Triphyllin mit größerer Leichtigkeit, als irgend ein anderes Mineral, zur Darstellung des Lithions angewandt werden. Das Mineral wird nämlich in Salzsäure aufgelöst, das Eisen durch Kochen mit ein wenig Salpetersäure höher oxydirt, und hierauf mit Ammoniak ausgefällt, welches dann alle Phosphorsäure mit niederreißt. Die verdunstete Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten salzsaures Lithion, welches durch etwas Mangan verunreinigt ist, das mit Ammonium-Sulfhydrat daraus entfernt werden kann. Will man schwefelsaures Lithion haben, so wendet man Schwefelsäure statt Salzsäure an.

Uebergangs-
Thonschiefer.

H. Frick *) hat den Uebergangs-Thonschiefer analysirt. Er wurde zuerst als Ganzes durch Glühen mit Kali analysirt, und hierauf eine andere Portion davon mit Salzsäure zersetzt, die Kieselerde mit kohlensaurem Natron ausgezogen, und das ungelöste Mineral dann durch Glühen mit kohlensaurer Baryterde analysirt.

Analysen des ganzen Thonschiefers, von

	Goslár.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde	60,03	68,83	64,57
Thonerde	14,91	17,11	17,30

*) Poggend. Annal. XXXV. 188.

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Eisenoxyd	8,94	8,23	7,46
Talkerde	4,22	1,90	2,60
Kalkerde	0,51	0,24	0,46
Kupferoxyd	0,28	0,27	0,30
Wasser	4,45	4,03	4,08
Kali, Kohle und Verlust	3,87	4,17	1,99
Kohlensaure Kalkerde .	2,79	1,22	1,24

Analysen des Thonschiefers mit Salzsäure.

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Von der Säure zersetzt	27,98	26,46	23,61
Unzersetzt	71,02	73,54	76,59

Der von der Säure zersetzte Theil des Minerals bestand aus:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde	23,01	22,39	22,16
Thonerde	16,29	19,35	21,48
Eisenoxyd	20,19	27,61	27,57
Talkerde	11,60	7,00	8,29
Kali	1,96	2,37	1,65
Wasser	15,98	15,75	17,31
Kohlensäurer Kalkerde .	8,22	4,29	2,25
	<u>97,25</u>	<u>98,76</u>	<u>100,71</u>

Der von der Säure nicht angegriffene Theil des Minerals bestand aus:

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Kieselerde	59,92	62,59	64,58
Thonerde	14,89	16,88	17,10
Eisenoxyd	9,03	8,42	7,43
Talkerde	4,42	2,26	2,29
Kalkerde	0,51	0,24	0,16
Kali	2,75	3,31	2,93

	Goslar.	Benndorf.	Lehsten.
Wasser	4,45	4,03	4,08
Kupferoxyd	0,25	0,13	0,30
Kohlensaurer Kalkerde . .	2,43	1,22	0,53
Kohle und Verlust . . .	1,35	0,92	—
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Diese Bestandtheile lassen sich nicht in irgend einem wahrscheinlichen einfachen Verhältnisse zusammenpaaren, und weisen dadurch aus, daß der Thonschiefer ein Gemenge von mehreren Mineralien ist, von denen einige durch Salzsäure zersetzt werden, andere aber nicht.

Jade, Euphotid.

Boulanger *) hat den Euphotid (Jade, Sausurit, verde di corsica) von Mont Genève und aus dem Orezza-Thale (auf Corsica) analysirt, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

	M. G.	O.
Kieselerde	44,6	43,6
Thonerde	30,4	32,0
Kalkerde	15,5	21,0
Talkerde	2,5	2,4
Natron	7,5	—
Kali	—	1,6
	<u>100,0</u>	<u>100,6</u>

Entsprechend der Formel $\left. \begin{matrix} C \\ Mg \\ N \\ K \end{matrix} \right\} S + 2AS.$

In dem Euphotid vom Strande von Fiumalto auf Corsica fand er ein lockeres, leicht schmelzendes Fossil, von 3,3 specifischen Gewichts, welches vor dem Löthrohr mit Aufblähen schmilzt, und

*) Poggend. Annal. XXXVI. 481.

durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar ist. Es bestand aus:

Kieselerde	35,3
Thonerde	25,3
Kalkerde	33,0
Talkerde	6,5

nach Boulangier der Formel $\left. \begin{smallmatrix} C^2 \\ Mg^2 \end{smallmatrix} \right\} S + 2AS$ entsprechend, welche Formel aber wohl $= 2 \left. \begin{smallmatrix} C \\ Mg \end{smallmatrix} \right\} S + A^2S$ sein muß.

In dem Euphotid von Fiumalto fand er ein dem Diallag ähnliches Fossil, zusammengesetzt aus:

Kieselerde	40,8
Thonerde	12,6
Kalkerde	23,0
Talkerde	11,2
Eisenoxydul	3,2
Manganoxydul	1,4
Chromoxyd	2,0
Wasser	5,2

Hierfür gibt er die Formel $= 2 \left. \begin{smallmatrix} C \\ Mg \\ mn \\ cr \end{smallmatrix} \right\} S + AS^2 + xAq$.

Aber auch diese Formel ist theoretisch nicht richtig; sie muß, wenn C die Basen bedeutet, im ersten Gliede $= C^2S^3 + AS$ sein. Das Chromoxyd kann außerdem wohl die Thonerde repräsentiren, aber nicht die Kalkerde.

Hefs *) hat den in dem St. Petersburger Cabi-

Meteor-

*) Poggend. Annal. XXXVL 560.

steine.
Pallas'sche
Eisenmasse.

nét verwahrt und unter dem Namen Pallas'sche Eisenmasse bekannten Meteorstein wiegen lassen. Ungeachtet aller der davon abgeschlagenen und in andere Cabinette übergegangenen Stücke, wog er noch 31 Pud und 20 Pfund, oder 1270 russische Pfund.

Ursprung
derselben.

F. G. Fischer *) hat den Ursprung der Meteorsteine aus einer Erzeugung in der Luft herzuleiten gesucht. Er glaubt, daß in den heißen Zonen der Erde eine Ausdünstung statt finde, und Wasserstoffgas und andere flüchtige Substanzen in Gasform unaufhörlich aufsteigen. Das Wasserstoffgas ist das gasförmige Lösungsmittel, welches die Substanzen zur Bildung der Meteorsteine mit sich führt, und ein Blitz vereinigt sie in den höheren Regionen der Luft zu einer Masse. Wenn man für seine Hypothesen Thatsachen zur Basis legt, die factisch nicht allein nicht bewiesen werden können, sondern welche sich, mit dem Maafse unserer bisher erworbenen Kenntnisse geprüft, sogar als unwahrscheinlich erweisen, so gibt es in der Natur gewifs nichts, was nicht erklärt werden könnte. Inzwischen hat diese Erklärung Beifall gefunden. (Vergl. Hoff, in Poggend. Annalen, XXXVI 184.)

Mineralien.
organischen
Ursprungs.
Anthracit.

Lampadius **) hat verschiedene, in Sachsen vorkommende Arten von Anthracit analysirt und darin gefunden:

Wasser	8,117
Gyps mit Spuren von Chlorcalcium	1,040
Schwefel	0,914

*) Abhandlungen der Acad. der Wissensch. zu Berlin, für's Jahr 1833.

**) Journ. für pract. Chemie, IV. 393.

Stickstoff	1,375
Kohle	80,564
Asche (Thon, Kieselerde, Eisenoxyd)	6,965
Verlust	1,025

Sie enthielten keine im kaustischen Kali unlösliche organische Substanz. 100 Gran gaben bei der trocknen Destillation 9,66 Cub. Zoll Gas, welches aus 1,2 Cub. Zoll Kohlensäuregas, 4,0 Cub. Zoll Kohlenoxydgas, 3,95 Cub. Zoll Kohlenwasserstoffgas und 0,51 Stickgas bestanden. Ein Theil des Stickstoffs wurde bei der trocknen Destillation als kohlenäures Ammoniak erhalten.

Berthier *) hat die Steinkohlen, besonders in Rücksicht ihrer Anwendbarkeit als Brennmaterial, einer Untersuchung unterworfen, wobei er bestimmt hat, wie viel Kohle bei der trocknen Destillation zurückbleibt, und wie viel dabei auf Kosten des Sauerstoffs und Wasserstoffs der Steinkohle davon weggeht u. s. w. Da diese Untersuchung ganz und gar ein technisches Interesse hat, so muß ich mich begnügen, darauf hingewiesen zu haben.

Steinkohle.

v. Kobell **) hat gefunden, daß das Petroleum von Tegernsee viel Paraffin aufgelöst enthält, welches, gehörig gereinigt, in allen Verhältnissen mit dem übereinstimmt, das bei der trocknen Destillation des Holzes gebildet wird. Dagegen fand er gar keine oder nur eine Spur Eupion darin. Dieser Umstand scheint für die bisher gehegte Vermuthung zu sprechen, daß das Petroleum das Product einer Art von trocknem Destillations-Process sei, wodurch die vegetabilischen Massen, welche

Petroleum.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 222.

**) Journ. für pract. Chemie, V. 213.

zur Bildung der Steinkohlen Veranlassung gegeben haben, in den Zustand übergingen, worin wir sie jetzt antreffen. In der Pflanzenchemie werden wir hierauf zurückkommen.

Analyse des
Wassers vom
mittelländi-
schen Meere.

Laurens *) hat das Wasser des mittelländischen Meeres analysirt. Seine Analyse stimmt sehr nahe mit der von Vogel, deren Resultate ich zur Vergleichung beifügen will, überein, 100 Theile Wasser geben:

	L.	V.
Chlornatrium	2,722	2,510
Chlormagnesium	0,614	0,525
Schwefelsaure Talkerde	0,702	0,625
Kohlensaure Talkerde	0,019	0,015
Kohlensaure Kalkerde	0,001	0,001
Schwefelsaure Kalkerde	0,015	0,015
Kali	0,001	—
	4,074	3,690

Außerdem Kohlensäure, Spuren von Extractivstoff, Jod und Brom.

Jod und Kali
in dem Karls-
bader Was-
ser.

Pleischl **) führt an, in dem Carlsbader Wasser Kali gefunden zu haben; auch habe der Apotheker Nentwich daselbst Spuren von Jod darin gefunden, was Pleischl durch eigene Versuche bestätigt fand. Die Mengen beider sind gering. Ich suchte sie bei der Analyse dieses Wassers vergebens darin.

Wasser des

H. Roae ***) hat das Wasser des Caspischen

*) Journ. de Pharmacie, XXI. 83.

**) Baumgärtner's Zeitschrift, IV. 91. — Der Herausgeber fügt in einer Note hinzu, daß Pleischl nach späteren Mittheilungen sowohl Jod als Brom wirklich abgeschieden habe.

***) Poggend. Annal. XXXV. 169.

Meeres analysirt, von dem nördlichen Ende, desselben, 75 Werst von den 4 Inseln, welche die Wolga bei ihrem Ausflusse bildet, unter $45^{\circ} 39'$ nördl. Breite. Das Meer war da $3\frac{1}{2}$ Lachter tief. Dieses Wasser war so wenig salzig, daß es getrunken werden konnte. Das spec. Gew. desselben bei $+12^{\circ} 5'$ fand er $= 1,0013$, und seine Zusammensetzung:

Caspischen Meeres.

Wasser	99,8346
Chlornatrium	0,0754
Schwefelsaures Natron	0,0036
Schwefelsaure Talkerde	0,0406
Zweifach-kohlensaure Talkerde	0,0018
Zweifach-kohlensaure Kalkerde	0,0440
	<hr/> 100,0000

Inzwischen soll dieses Wasser nach dem südlichen Ende hin salzhaltiger sein, und es ist wahrscheinlich, daß die Vermischung mit dem Wasser der Wolga den nördlichen Theil weniger salzhaltig macht.

H. Rose hat ferner das Wasser aus dem Elton-See, einem der Salzseen in der Nähe des Caspischen Meeres, analysirt. Das Wasser aus diesem See, welcher ungefähr 17 Werst lang und 13 Werst breit ist, zeichnet sich durch seinen ungewöhnlich großen Salzgehalt aus. Er liefert nämlich $\frac{2}{3}$ von dem Kochsalz, welches in Rußland verbraucht wird. Das spec. Gew. des Wassers ist $= 1,27288$, und es enthält $29\frac{1}{2}$ Procent fester Bestandtheile, oder:

Wasser, mit unbedeutenden Spuren von organischen Substanzen	70,87
Chlorkalium	0,23

Chlornatrium	3,83
Chlormagnesium	19,75
Schwefelsaure Talkerde	5,32
	100,00.

Pflanzenchemie.

Fr. Marcet *) hat über die Wirkung, welche *Pflanzen-physiologie.* frische, wachsende Schwämme auf die sie umgebende Luft ausüben, eine Untersuchung angestellt, zur Vergleichung mit der Wirkung grüner vegetirender Pflanzentheile; dabei ergab es sich: 1) daß jene nicht, wie diese, beim Einfluß des Lichts Sauerstoffgas freimachen, sondern dieses Gas in großer Menge in Kohlensäure verwandeln, und zwar auf Kosten des Kohlenstoffs ihrer Bestandtheile, und außerdem aus ihrer eignen Masse Kohlensäuregas entwickeln; 2) daß dieses sowohl bei Tage, wie bei Nacht statt findet; 3) daß sie in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas einen Theil davon in Kohlensäuregas verwandeln, einen anderen Theil gänzlich absorbiren und eine Portion Stickgas entwickeln; 4) daß sie eine Atmosphäre von Stickgas wenig verändern; etwas wenig verschwindet davon, während sich das übrige Stickgas mit Kohlensäuregas untermischt.

Wirkung der Schwämme auf die Luft.

Struve **) hat den Kieselerdegehalt in einigen Pflanzen der Gattungen Equisetum, Spongia und Calamus untersucht, und gefunden, daß die Kieselerde nicht als Silicate, sondern frei von unorganischen Basen in den Pflanzen enthalten ist, obgleich die Asche durch die Basen, welche die Salze von

Kieselerdegehalt in Pflanzen.

*) Journ. für pract. Chemie, V. 133.

**) A. a. O. pag. 450.

Pflanzensäuren hinterlassen, Zeichen von Schmelzung darbietet. Er hat ferner gefunden, daß die Kieselerde in den Pflanzen in dem Zustande enthalten ist, in welchem sie sich in Kalilauge auflöst, so daß, wenn man eine Pflanze mit kaustischer Kalilauge behandelt, diese alle Kieselerde aus der Pflanze auszieht. Die an Kieselerde reiche Asche von *Equisetum hiemale* und *Spongia lacustris* behält nach dem Verbrennen die Form der Pflanze, und das Skelett von *Spongia* besteht aus einer Menge, unter einem stark vergrößernden Microscop erkennbarer, durchscheinender Nadeln, welche durch ihre Verwebung eine unzählige Menge von Zellen bilden. *Spongia lacustris* enthält bis zu 40 Proc. Kieselerde. Diese Skelette werden durch Behandlung mit verdünnten Säuren nicht verändert, diese ziehen unter schwachem Brausen nur ein wenig Kali und Kalkerde aus. Wenn Struve daraus schließt, daß die Kieselerde das Skelett der Pflanzen ausmache, so ist dieser Schluss etwas zu sehr allgemein ausgedehnt, da es wohl nicht geläugnet werden kann, daß dieses aus der Holzfaser besteht, wenn es auch möglich wäre, daß diese letztere bei einigen niedrigen Pflanzenformationen durch einen solchen unverbrennlichen, mineralischen Körper ersetzt werden könnte. Das mit Säure behandelte Skelett der vorhin erwähnten Pflanzen fand er auf folgende Weise zusammengesetzt:

	Equisetum hiemale.	Equisetum limosum.	Equisetum arvense.	Spongia lacustris.	Epidermis von Calamus Rotang.
Kieselerde	97,52	94,85	95,48	94,66	99,20
Kalkerde	0,69	1,57	1,64	2,99	0,54
Thonerde	1,70	0,99	2,56	1,77	—
Manganoxyd	—	1,69	—	—	—

Es will jedoch scheinen, als wären in diesen Kieselerde skeletten eingemischte Doppelsilicate von Kalkerde und Thonerde enthalten, wovon ein Theil vielleicht durch die vorhergehende Einwirkung der Säure zersetzt worden ist, zumal da Struve fand, daß diese auch Thonerde auszog. Dieser Gegenstand verdient gewiß weiter verfolgt zu werden.

Hartig *) hat zu zeigen gesucht, daß in der **Stärkegehalt der Holzfaser.** Holzfaser eine Menge abgelagerter Stärke enthalten sei, die auf mechanischem Wege abgestrichen werden könne, und einige zwanzig Procent vom Gewicht des Holzes ausmache. Ihre Quantität ist zur Winterszeit, oder während der Zeit zwischen dem Abfallen und dem Ausbrechen des Laubes, am größten. Um sie zu erhalten, trocknet man frische Sägespäne, so wie sie in gewöhnlichen Sägemühlen erhalten werden, und läßt sie in einer Mühle zu Mehl mahlen. Aus diesem Mehl kann die Stärke dann auf die gewöhnliche Weise mit Wasser abgestrichen werden, welches nach 5 — 10 Minuten Ruhe das Holzpulver absetzt und, davon getrennt, allmählig die Stärke fallen läßt. Schweigger-Seidel, welcher eine Probe dieser Stärke untersucht hat, fand, daß sie sich beim Kochen zwar nicht in einen solchen Kleister, wie die Weizenstärke, verwandelt, sondern ein Gemenge von einer schleimigen Flüssigkeit und aufgequollenen Stärkekümpfen gibt. Von Jod aber wird sie prächtig dunkelblau gefärbt. Die Lösung hat zugleich einen etwas zusammenziehenden Geschmack. Diese Stärkekörner, die unter dem Microscop sphärisch erscheinen, besitzen eine graulichweiße Farbe. Welcher öcono-

*) Journ. für pract. Chemie, V. 219.

mische Vortheil aus dieser Entdeckung gezogen werden kann, ist noch nicht entschieden.

Pflanzensäuren.
Spec. Gew. der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalte.

Van der Toorn *) hat folgende Tabelle über das bei $+15^{\circ}$ bestimmte spec. Gewicht der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalte ausgearbeitet:

Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.	Wasserfreie Säure in Proc.	Spec. Gewicht.
1	1,0019	23	1,0389	45	1,0649	67	1,0766
2	1,0037	24	1,0404	46	1,0658	68	1,0766
3	1,0055	25	1,0419	47	1,0667	69	1,0766
4	1,0072	26	1,0433	48	1,0675	70	1,0765
5	1,0089	27	1,0447	49	1,0683	71	1,0763
6	1,0107	28	1,0460	50	1,0691	72	1,0759
7	1,0124	29	1,0472	51	1,0698	73	1,0759
8	1,0141	30	1,0485	52	1,0705	74	1,0754
9	1,0159	31	1,0498	53	1,0717	75	1,0748
10	1,0177	32	1,0510	54	1,0723	76	1,0741
11	1,0194	33	1,0522	55	1,0723	77	1,0732
12	1,0211	34	1,0539	56	1,0729	78	1,0722
13	1,0228	35	1,0546	57	1,0735	79	1,0710
14	1,0245	36	1,0558	58	1,0740	80	1,0696
15	1,0261	37	1,0569	59	1,0745	81	1,0681
16	1,0277	38	1,0580	60	1,0749	82	1,0664
17	1,0293	39	1,0591	61	1,0753	83	1,0646
18	1,0310	40	1,0601	62	1,0756	84	1,0603
19	1,0326	41	1,0611	63	1,0759	85	1,0574
20	1,0342	42	1,0621	64	1,0762	85. 11.	1,0570
21	1,0358	43	1,0631	65	1,0764		
22	1,0375	44	1,0640	66	1,0765		

Hierbei verdient bemerkt zu werden, daß die Säure bei einem Säuregehalte von 85,1 Proc. bei

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 171.

nahe dasselbe spec. Gewicht besitzt, wie bei einem Säuregehalt von nur 37 Procent.

Weniseles *) hat Versuche über die Brenzweinsäure mitgetheilt, die in verschiedener Hinsicht von denen von Gruner (Jahresb. 1834, p. 226.) abweichen. Er fand, dass man aus der Weinsäure nicht immer, oder sogar selten, diese Säure erhält, was auch mit meiner Erfahrung übereinstimmt; dass man sie aber stets und sicher durch so lange fortgesetzte Destillation des sauren weinsäuren Kali's erhalte, als noch eine mit Oel begleitete Flüssigkeit übergeht. Beide sind gelb gefärbt. Die Flüssigkeit wird dann durch befeuchtetes Papier von dem Oel abfiltrirt, und hierauf im Wasserbade so weit abgedunstet, bis sich auf der Oberfläche kleine Krystallgruppen zeigen, worauf man sie freiwillig verdunsten lässt. Die Säure schiefst nun nach einiger Zeit in Körnern an; wenn diese sich nicht mehr vermehren, gießt man die Mutterlauge ab, vermischt sie mit ein wenig rauchender Salpetersäure und erhitzt sie. Hierdurch wird das in derselben aufgelöste Brenzöl zerstört. Zur Befreiung von der freien Salpetersäure muss sie bis zur Trockne im Wasserbade verdunstet werden. Die erhaltene Säure wird durch wiederholte Auflösung und Umkrystallisation gereinigt; man erhält sie dann in Gestalt einer krystallinischen Masse. In gut ausgebildeten Krystallen erhält man sie, wenn sie wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung bis zum Salzhäutchen verdunstet und langsam erkalten gelassen wird. Sie bildet schiefe, rhombische Prismen mit abgestumpften Kanten. Bei vorsichtiger Erhitzung kann sie ohne Zersetzung sublimirt werden; sie schmilzt zwischen

Brenzweinsäure.

*) Annal. der Pharm. XV. 147.

+ 107° und 110°, und beginnt zwischen + 140° und + 150° zu kochen und sich zu verflüchtigen. Diese Angaben weichen von denen von Gruner wesentlich ab, stimmen aber besser mit denen von Pelouze (Jahresb. 1836) überein. Weniselos fand nicht, daß diese Säure im reinen Zustande bei ihrer Sublimation Neigung habe, sich gelb zu färben und zerstört zu werden, weder frei noch gebunden. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt erhielt Weniselos saure, krystallisirende Salze, wenn diese neutralen Salze mit eben so viel Säure, als sie vorher enthielten, vermischt, darin aufgelöst und zur Krystallisation verdunstet wurden. Das Kali- und Ammoniaksalz gab beim freiwilligen Verdunsten wohl ausgebildete Krystalle. Ein Gemische des sauren Kalisalzes gibt mit salpetersaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, nach einiger Zeit findet man aber die innere Seite des Glases mit nadelförmigen Krystallen von brenzweinsaurem Bleioxyd überzogen.

Isomerische
Modification
der Schleim-
säure.

Malaguti *) hat eine isomerische Modification der Schleimsäure beschrieben, die erhalten wird, wenn man eine gesättigte Lösung der Schleimsäure in kochendem Wasser bis zur Trockne verdunstet und in Alkohol wieder auflöst, welche Lösung dann beim freiwilligen Verdunsten Krystalle absetzt, die rechtwinklige Tafeln und Blätter sind, welche die neue Modification ausmachen, die Malaguti Acide paramucique nennt. Diese Säure zeichnet sich aus: 1) durch ihre Löslichkeit in Alkohol, worin die gewöhnliche unlöslich ist; 2) durch größere Löslichkeit im Wasser: 100 Theile kochenden Wassers lösen 5,8 Theile von der neuen Säure auf,

*) Annal. der Pharm. XV. 179.

aber nur 1,5 Theile von der gewöhnlichen. Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur löst 1,359 Theile von der neuen Säure auf. Die Zusammensetzung derselben ist ganz gleich mit der der Schleimsäure. Ihre Salze sind leichtlöslicher, als die der gewöhnlichen Säure. Aber diese Modification geht in die gewöhnliche Schleimsäure wieder zurück, wenn man sie in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöst, und die Auflösung abkühlen läßt. Das, was hieraus anschießt, ist wieder die gewöhnliche Schleimsäure. Dasselbe ist auch der Fall mit ihren Salzen; wenn man deren in der Siedhitze gesättigte Lösungen krystallisiren läßt, so ist das Auskrystallisirte ein gewöhnliches schleimsaures Salz. Hiervon macht jedoch das Ammoniaksalz eine Ausnahme, indem die neue Säure mit dem Ammoniak ein beinahe ganz unlösliches Salz gibt, welches sogleich in quadratischen Blättern niederfällt, die in kochendem Wasser beinahe unlöslich sind, und sich besonders durch ihre Unlöslichkeit der Veränderung, welche mit den auflöslichen vorgeht, zu entziehen scheinen. Die gewöhnliche Schleimsäure fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul sogleich, und die Lösung klärt sich langsam; die neue Säure bewirkt erst allmählig einen körnig krystallinischen Niederschlag. Die Schleimsäure gibt in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schleimigen Niederschlag, die neue Säure dagegen erst nach einer Weile eine käsige Masse, wie Chlorsilber.

Boussingault *) hat die Brenzschleimsäure einer Analyse unterworfen, wobei er andere Resultate erhielt, als Houtou-Labillardière, der diese Säure zuerst entdeckte und analysirte. Die Brenzschleimsäure.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 106.

ser fand nämlich $C^5H^4O^6$. Boussingault analysirte sowohl die sublimirte Säure, als auch ihr Silbersalz, wodurch er fand, daß die sublimirte Säure ein Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, welches im Silbersalze durch Silberoxyd ersetzt wird.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,8	10	58,7
Wasserstoff	3,1	6	3,1
Sauerstoff	38,1	5	38,2

dieses gibt die Formel $=C^{10}H^6O^5$ und das Atomgewicht $=1301,8$. Diese Analyse ist von Malaguti *) bestätigt worden, welcher die Brenzschleimsäure, die aus der neuen Modification der Schleimsäure erhalten worden war, aus $C^{10}H^6O^5 = C^{10}H^6O^5 + H$ zusammengesetzt fand. Boussingault bemerkt dabei, daß die wasserhaltige Brenzschleimsäure ganz gleiche Zusammensetzung mit wasserfreier Brenzcitronensäure habe, deren Atom jedoch, nach Dumas's Untersuchung, nur halb so groß ist, nämlich $=C^5H^4O^5$.

Catechu-
säure.

L. Svanberg **) hat die Catechusäure (Büchner's Tanningensäure, Jahresb. 1835, p. 233.) untersucht. Diese Säure wird rein erhalten, wenn man die nach Büchner's Methode dargestellte Säure in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und hierauf die Säure mit warmem Wasser, dessen Temperatur nicht $+80^\circ$ übersteigt, weil die Lösung sonst gefärbt erhalten wird, auszieht. Die Säure setzt sich dann in weißen glän-

*) Annal. der Pharm. XV. 183.

**) K. Vet. Acad. Handl. 1836, p. 282.

zenden Blättern ab. Wiewohl dieser Körper das Lackmuspapier röthet, so ist er doch eine so schwache Säure, daß ihre electronegativen Eigenschaften kaum die des Zuckers übersteigen. Sie zersetzt nicht die kohlen-sauren Salze, sondern kann in kohlen-saurem Kali aufgelöst werden, und schießt daraus beim Erkalten wieder an. Sie saugt wasserfreies Ammoniakgas ein, und bildet damit eine flüssige Verbindung, die an der Luft ihren Ammoniakgehalt wieder verliert, wenn sie gelinde erwärmt wird. Der Rückstand ist dann in kaltem Wasser löslich, aus welcher Lösung aber die Säure mit ihren früheren Eigenschaften bald wieder anschießt. Die Salze, welche diese Säure mit Basen bildet, zersetzen sich an der Luft sehr schnell und färben sich dunkel. Ihr Kalksalz ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, und fällt nieder, wenn die Lösung der Säure mit einer Lösung von essigsau-rem Kalk vermischt wird. Kupferoxyd, so wie die Oxyde, welche ihren Sauerstoff loser als dieses ge-bunden enthalten, bewirken dieselbe Veränderung der Catechusäure, welche sie in Verbindung mit Basen in Berührung mit Luft erfährt. Svanberg verbrannte diese Säure mit Kupferoxyd, und fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,53	15	62,94
Wasserstoff	4,72	12	4,11
Sauerstoff	32,75	6	32,95

Vergleicht man dieses Resultat mit der Analyse des Bleisalzes, dessen Analyse jedoch in Rücksicht auf seine Veränderung beim Waschen und Trocknen sehr schwierig ist, so findet man, daß diese Säure ein Atom chemisch gebundenes Wasser ent-

hält, und daß ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{15}H^{10}O^8 + H$ ausgedrückt werden kann. Ihr Atom wiegt dann 1708,96. Die Analyse des Bleisalzes gab nur 1684,0.

Japonsäure.

Die mit Kali verbundene und der Luft ausgesetzte Catechusäure absorbiert Sauerstoff und färbt sich rosenroth, dunkelroth, braun und am Ende schwarz. Dabei bleibt eine Verbindung des Kali's mit Kohlensäure und mit einem schwerlöslichen schwarzen Körper zurück, den Svanberg Japonsäure (von Terra japonica, einem pharmaceutischen Namen für das Catéchu) genannt hat. Sie wird durch Säuren in schwarzen Flocken ausgefällt, die nach dem Waschen und Trocknen eine schwarze Masse bilden, welche weder von Wasser noch Alkohol aufgelöst wird, aber Lackmuspapier röthet. Sowohl die freie Säure, als auch ihr Silbersalz wurde mit Kupferoxyd verbrannt, wonach sie zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	66,85	12	67,03
Wasserstoff	3,71	8	3,65
Sauerstoff	29,44	4	29,32

Ihr Atomgewicht ist = 1367,168. Die freie Säure ist $= C^{12}H^8O^4 + H$. Mit Alkalien gibt sie lösliche, schwarze, neutrale Salze, welche zu pechähnlichen Massen eintrocknen.

Rubinsäure.

Ueberläßt man die Catechusäure der Einwirkung der Luft in Berührung mit kohlen-saurem Kali, so erhält man daraus ein anderes saures Product, welches Svanberg Rubinsäure genannt hat. Man löst die Catechusäure in kohlen-saurem Kali auf, und läßt die Lösung an der Luft allmählig eintrocknen. Dabei färbt sich die Lösung roth,

und hinterläßt am Ende eine harte, nicht krystallinische Masse. Diese zerreibt man zu Pulver, übergießt es mit vielem Wasser, und schüttelt es lange damit, weil es nur langsam aufgelöst wird. Die Lösung wird filtrirt, bis zur Sättigung mit Essigsäure vermischt, wobei leicht ein wenig Rubinsäure gefällt wird, filtrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch rubinsaures Kali ausgefällt wird. Durch doppelte Zersetzung dieses Salzes kann man andere rubinsäure Salze hervorbringen. Die Lösungen ihrer Salze sind roth. Ihre Salze mit Erden und Metalloxyden sind nicht ganz unlöslich im Wasser. Bei Luftzutritt werden sie in der Wärme in japonsäure Salze verwandelt. Die gefällte Rubinsäure selbst verwandelt sich beim Trocknen in Japonsäure. Durch die Analyse des rubinsäuren Silberoxyds fand er diese Säure zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,12	18	58,53
Wasserstoff	3,42	12	3,19
Sauerstoff	37,46	9	38,28

Ihre Sättigungscapacität ist $=4,18$, und ihr Atomgewicht $=2350,75$. — Ein anderes Product wird erhalten, wenn die Lösung der Säure im Wasser der langsamen Eintrocknung überlassen wird; und noch andere Producte entstehen durch Behandlung der Säure mit Salzsäure und Königswasser.

Pfaff *) fand, daß die mit kaustischem Ammoniak gesättigte und damit eingetrocknete Catechusäure eine krystallinische, rothbraune, aus Nadeln bestehende Masse hinterläßt, welche kein Ammoniak mehr enthält. Dieser rothe Körper verändert sich nicht mehr in der Luft, löst sich wenig in Al-

*) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 20. p. 381.

kohol, in Wasser aber mit blutrother permanenter Farbe; er besitzt einen zusammenziehenden Geschmack, fällt Eisenoxydsalze mit brauner Farbe, trübt aber nicht die Leimsolution, schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verglimmt ohne sichtbaren Rauch und ohne Rückstand. Svanberg erhielt den rothen Körper, als er die Lösung der Säure mehrere Wochen lang dem Einfluß der Luft überliefs, wobei sie zu einer rothen, gesprungenen und im Wasser leicht löslichen Masse eintrocknete.

Acide hyponitro-méconique.

Unter dem Namen Acide hyponitro-méconique hat Couërbe eine Säure beschrieben, welche durch Behandlung des Meconins mit Salpetersäure erhalten wurde, und von welcher er eine Analyse mitgetheilt hat (Jahresbericht 1833). Diese Analyse hat er nun mit verändertem Resultat wiederholt *). Diesmal hat er sie zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	50,326
Wasserstoff	3,940
Stickstoff	6,359
Sauerstoff	39,375

woraus er die Formel $C^{20}H^{18}O^8 + NO^4$ berechnet, indem er sie als eine Verbindung von einem Doppelatom des vielleicht zwischen der salpetrigen Säure und Salpetersäure fallenden Oxydationsgrades des Stickstoffs mit einem organischen Oxyde, $= C^{20}H^{18}O^8$, betrachtet. Er gibt an, daß aus der Analyse des Bleisalzes folge, daß der Sauerstoff der Säure zwölf Mal so viel betrage, als der der Säure, ohne jedoch die Details dieser Analyse anzugeben. Wenn diese Säure, wie es wahrscheinlich ist, ein fertig gebildetes Oxyd des Stickstoffs

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 141.

enthält, so ist doch kein Grund vorhanden, um zu entscheiden, welches es sei, und es kann eben sowohl die salpetrige Säure oder die Salpetersäure, wie jene Zwischenstufe sein.

Fremy *) hat gefunden, daß der schäumende Pflanzenkörper (Saponin), welcher sowohl in der Rofskastanie, als in dem Genus Saponaria, dessen von Sapo abgeleiteten Namen er veranlafte, vorkömmt, die Eigenschaft besitzt, sowohl durch die Einwirkung von Säuren, als auch besonders von kaustischen Alkalien, in eine Säure verwandelt zu werden, die er *Acide esculique* nennt, indem er sie zuerst aus dem Saponin der Rofskastanie auszog, welche aber wohl richtiger Saponinsäure heißen dürfte, nach der Substanz, woraus sie bereitet wird, und welche auch in anderen Pflanzen enthalten ist. Aus der Rofskastanie erhält man sie auf folgende Weise: Die Rofskastanien werden getrocknet, pulverisirt, mit kaltem Alkohol ausgezogen, welcher beim Verdunsten einen gelben Rückstand hinterläßt, der Saponin ist, verunreinigt mit ein wenig Fett, welches mit Aether ausgezogen werden kann. Dieses Saponin wird dann in kaustischem Kali bis zur Sättigung aufgelöst, verdunstet und mit Alkohol behandelt, welcher die neue Säure in Verbindung mit Kali auflöst, und eine gelbe Verbindung des Kalis mit einem Farbstoff zurückläßt. Der Alkohol wird dann weggedunstet, das Salz in Wasser gelöst, und diese Lösung mit einer Säure vermischt, welche die Saponinsäure als ein weißes Pulver abscheidet, das in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser wenig löslich, in Alkohol, aber nicht in Aether, auflöslich ist. Sie schmilzt nicht

Saponin-
säure.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 101.

eher, als bis ihre Zersetzung anfängt. Bei der trocknen Destillation gibt sie nichts Krystallinisches, und besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,260	52	57,20
Wasserstoff	8,352	92	8,26
Sauerstoff	34,388	24	34,54

Ihr Atomgewicht ist = 6944. Sie ist eine so schwache Säure, daß sie durch Kohlensäure gefällt wird, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Ihre Salze sind schwerlöslich in Wasser, welches davon gallertartig wird. Durch Auflösen in Alkohol von 66 Proc. kann man sie aber krystallisirt erhalten. Im wasserfreien Alkohol sind sie unlöslich. Durch Salpetersäure wird die Saponinsäure in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

*Pflanzen-
basen.
Darstellungs-
methode.*

Henry *) hat eine ausführlichere Anwendung der im letzten Jahresbericht angeführten Abscheidungsmethode von Pflanzenbasen zu geben versucht. Er hat das Verhalten der Eichengerbsäure zu den Pflanzenbasen näher studirt, und gefunden, daß Chinin, Cinchonin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Emetin, Veratrin, Delphinin, Atropin und Aconitin aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Eichengerbsäure so vollständig ausgefällt werden können, daß darauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode derselben gegründet werden kann. Man zieht die Pflanzensubstanz mit Wasser, dem man Schwefelsäure zugemischt hat, aus, neutralisirt die Flüssigkeit möglichst genau mit kaustischem Alkali, oder besser mit Ammoniak, und fällt daraus die Basen mit einer frischen Galläpfelinfusion. Der Nie-

*) Journ. de Pharm. XXI. 213.

derschlag wird mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen und gelinde gepresst, so daß er eine feuchte Masse bildet. Diese vermischt man genau mit Kalkhydrat im Ueberschuß, und trocknet das Gemisch im Wasserbade aus, worauf man daraus mit Alkohol die Base auskocht, welcher sie dann beim Verdunsten auf diese einfache Weise rein zurückerläßt.

Die Niederschläge mit Eichengerbsäure von diesen verschiedenen Basen sind sich einander in Betreff ihres Ansehns und ihres Verhaltens so ähnlich, daß sie dadurch nicht unterschieden werden können. Sie bestehen aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Gerbsäure, nebst chemisch gebundenem Wasser. Sie lösen sich wenig oder nicht in kaltem Wasser, werden aber von heißem Wasser im merklichen Grade aufgelöst; die Lösungen schmecken mehr zusammenziehend als bitter, und trüben sich beim Erkalten, während sich auf ihrer Oberfläche eine harzähnliche Substanz ansammelt. Nach dem Trocknen bilden sie ein weißes Pulver, welches bei gelinder Hitze zu einer harzähnlichen, braunen, biegsamen und perlmutterglänzenden Masse geschmolzen werden kann, welche nach dem Erkalten spröde und leicht pulverisirbar ist. Mit Alkohol geben sie Lösungen, die das Lackmus stark röthen, aber beim Verdunsten nichts Krystallisirtes liefern. Auch lösen sie sich in einigen verdünnten Säuren. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verwandeln sich in gallussaure Salze. Durch Alkalien, Erden und Metalloxyde werden sie zersetzt, indem sich diese mit der Gerbsäure verbinden und die Base in Freiheit setzen. Ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ist so groß, daß man sich der Gerbsäure auch in medicolegalen Fällen zur Ausfällung der Pflanzenbasen bedienen kann, worauf man den Niederschlag durch

ein Metalloxyd zersetzt, und ihn mit Alkohol oder Aether behandelt, worin sich Leim und andere Thierstoffe, die durch die Gerbsäure gleichzeitig ausgefällt worden sein können, nicht lösen. Nach dem Verdunsten des Alkohols oder Aethers hinterbleibt dann immer die Pflanzenbase, wenn eine derselben vorhanden war.

Stratingh *) empfiehlt die Anwendung des Terpentinöls, statt Alkohols, zum Ausziehen der Pflanzenbasen auf folgende Art: Man erhitzt das Gemische, worin die freie Base enthalten ist, mit reinem Terpentinöl, worin sich die Basen, Chinin und Cinchonin z. B. bis zu $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Oels, auflösen, und, wenn neues Oel daraus nichts mehr auflöst, vermischt man es mit Wasser und Schwefelsäure, schüttelt es einige Male damit stark durch; das saure Wasser zieht die Basen aus und läßt das Oel zurück, welches dann gleich zu neuen Operationen anwendbar ist.

Reagens auf
Morphin.

Meeson **) hat folgendes Reagens für Morphin in einer Auflösung bei medicolegalen Untersuchungen angegeben: Die Flüssigkeit wird mit starkem Chlorwasser und hierauf mit kaustischem Ammoniak vermischt. Hierbei entsteht eine braune Farbe, die auf neuen Zusatz von Chlorwasser wieder verschwindet. Es ist jedoch erforderlich, daß sowohl das Chlorwasser wie das Ammoniak concentrirt seien. Er gibt an, daß keine andere Pflanzenbase diese Färbung hervorbringe. Die Chinabasen bewirken unter diesen Umständen eine grüne Färbung, die auf Zusatz einer Säure roth wird.

Das

*) Archiv der Pharmacie, II. 274.

**) Lond. and Ed. Phil. Mag. VI. 158.

Das Codein ist von Couërbe *) einer neuen Codein. Analyse unterworfen, und zusammengesetzt gefunden worden aus :

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,846	32	72,666
Wasserstoff	5,231	2	5,239
Stickstoff	7,148	39	7,225
Sauerstoff	14,775	5	14,856

Couërbe gibt an, dafs die Eigenschaft des Codeins, schon in kochendem Wasser zu schmelzen, während es für sich erst bei $+150^{\circ}$ schmilzt, darin seinen Grund habe, dafs das Codein im Wasser bei $+100^{\circ}$ sein chemisch gebundenes Wasser verliere und dann schmelzbar sei.

Pelletier **) hat das Opium des in Frankreich bei Eyres, im Dep. des Landes, gewachsenen Mohns analysirt, und gefunden, dafs darin mehr Morphin enthalten war, als in dem von Smirna, dagegen aber keine Spur von Narcotin. Narcotin ist nicht in dem Opium des Mohns in Frankreich gewachsenen Mohns enthalten.

Die im Jahresb. 1835, p. 251., erwähnte, von Pelletier im Opium entdeckte neue Salzbasis, das Paramorphin, ist von Couërbe ***) und auch von Pelletier †) näher untersucht worden. Diese Salzbasis wird auf die Weise erhalten, dafs man eine Infusion von Opium mit Kalkerdehydrat behandelt, womit dieselbe aufgeköcht wird; hierbei wird sie gefällt, und das Morphin in Verbindung mit dem Kalkhydrat wieder aufgelöst. Der Nieder- Paramorphin, Thebain.

*) Annalés de Ch. et de Ph. LIX. 157.

**) Journ. de Pharm. XXI. 570.

***) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 153.

†) Journ. de Chim. méd. 2de Série. I. 449. — Journ. de Pharm. XXI. 566.

schlag wird mit Alkohol behandelt, welcher die neue Salzbase auflöst und die Kalkerde zurückläßt. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man sie dann krystallisirt. Sie bildet farblose Krystalle, besitzt einen scharfen, hinterher styptischen, beinahe metallischen Geschmack, reagirt stark alkalisch, wird durch Reiben so stark negativ electrisch, daß das im Mörser zerriebene Pulver durch seine eigne Repulsion weggeblasen wird, wenn man etwas davon mit einem Kartenblatt herausnimmt. Sie ist kaum in Wasser löslich, aber nach Pelletier in 10 Theilen kalten und noch weniger kochenden Alkohols und Aethers. Nach Couërbe schmilzt sie bei $+130^{\circ}$, erstarrt aber erst wieder bei $+110^{\circ}$. Nach Pelletier schmilzt sie erst bei $+150^{\circ}$. Durch diesen Umstand, so wie auch durch ihre alkalische Reaction, unterscheidet sie sich vom Narcotin. Mit den Säuren gibt sie, nach Couërbe, krystallisirende Salze. Ihre neutralen Salze krystallisiren nach Pelletier nicht; aus diesen wird sie durch Alkalien gefällt, ohne durch einen Ueberschuß derselben, wenn dieser nicht groß ist, und ihre Lösung concentrirt war, wieder aufgelöst zu werden. Durch Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt ist, wird sie blutroth gefärbt; nicht aber von der Salpetersäure allein; auch wird sie von Eisenoxydsalzen nicht blau gefärbt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Pelletier.	Couërbe.	Atome.	Berechnet
Kohlenstoff	71,310	71,976	25	71,936
Wasserstoff	6,290	6,460	27	6,342
Stickstoff	4,408	6,385	2	6,664
Sauerstoff	17,992	15,279	4	15,058

Ihr Atomgewicht ist = 2656,466. Hiermit stimmt Couërbe's Versuch sehr wohl überein, nach wel-

chem 323 Theile der Base 27 Theile trocknen salzsauren Gases aufnahmen. Die krystallisirte Base enthält 4 Procent Wasser, welches 2 Atome ausmacht und beim Schmelzen fortgeht. Da diese Base nach Couërbe's Analyse mit dem Morphin nicht gleiche Zusammensetzung hat, wie Pelletier aus seiner Analyse schloß, so hat ihr Couërbe den passenderen Namen Thebain gegeben.

Couërbe *) fand, daß das Narcotin durch Schwefelsäure und Salpetersäure, jede für sich, keine Farbenveränderung erleidet, daß aber die Auflösung des Narcotins in Schwefelsäure, bei Zumischung von sehr wenig Salpetersäure, nach einer Weile roth wird. Dasselbe geschieht auch, wenn man in die Lösung Stickoxydulgas, Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft einleitet. Stickoxydgas bewirkt die Färbung aber nicht. Darauf versuchte er, wie sich die übrigen krystallisirten Substanzen des Opiums zu diesem Reactionsmittel verhalten, und fand Folgendes:

Reactionen, durch welche sich die im Opium befindlichen krystallisirten Substanzen unterscheiden.

Das Thebain wird augenblicklich geröthet, färbt sich aber immer mehr dunkel, und eine verdünnte Lösung davon bekommt einen Stich in's Gelbe.

Das Narcotin wird zuerst gelb, und diese Farbe erhält sich 7 bis 8 Minuten lang, worauf sie roth wird.

Das Codein bekommt sogleich einen Stich in's Grüne, welcher nach einer Weile in's Violettgrüne übergeht.

Das Morphin bekommt sogleich eine schwarzgrüne Farbe.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 162.

Das Meconin erhält sich lange ungefärbt, nach 24 Stunden aber geht es in's Rosenrothe über.

Das Narcein färbt sich augenblicklich mahagoniroth.

Es ist bemerkenswerth, daß Narcotin und Thebain auf der einen, und Morphin und Codein auf der anderen Seite sich einander ähnlich verhalten.

Reagens für
Veratrin.

Vasmer *) hat angegeben, daß Veratrin und seine Salze erkannt werden können, wenn einige Tropfen ihrer Auflösung in einem Platinteller mit rauchender Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Enthält die Lösung nur $\frac{1}{1000}$ Veratrin, so färbt sie sich amethystroth, enthält sie $\frac{1}{100}$, so erhält sie eine weinrothe Farbe, und enthält sie $\frac{1}{10}$, so wird sie so roth, wie ein Decoct der Blumenblätter von Papaver Rhoeas. Durch Vermischung mit Wasser verschwindet die Farbe wieder. Gewöhnliche Schwefelsäure bewirkt die Farbenveränderung nicht.

Pitoyin, neue
Pflanzenbase.

Peretti **) hat in einer, nach Rom unter dem Namen Quina pitoya gekommenen Rinde, die aber nicht dem Genus Cinchona anzugehören scheint, eine neue Pflanzenbase gefunden, die er Pitoyin nennt. In Verbindung mit Schwefelsäure krystallisirt sie in Nadeln, die von einem gemeinschaftlichen Centro divergiren; sie schmeckt wenig bitter, gibt aber bittere Salze, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Sie schmilzt über $+100^{\circ}$, liefert ein krystallinisches Sublimat, und fängt an sich zu zersetzen. Die darüber mitgetheilten Untersuchungen sind eben so verwirrt, als unvollständig.

*) Pharmac. Centralblatt, 1835, p. 636.

**) Journ. de Pharm. XXI. 517.

Guerin-Varry *) hat über die Wirkung des Diastas auf Stärke eine Untersuchung angestellt, woraus folgt, daß ersteres nicht auf Stärke in fester Gestalt wirkt, und es muß diese dazu nothwendig sich in aufgelöstem Zustande oder in Form von Kleister befinden. Dann aber wird sie durch die Wirkung des Diastas dünnflüssig, auch bei -5° bis 12° . Wird die Stärke in fester Form angewandt, so bedarf es der Beihülfe von so viel Wärme, als zur Verwandlung der Stärke in Kleister, oder, um mit Guerin-Varry, der noch immer die Stärke als kleine, mit einer zähen Flüssigkeit gefüllte Blasen betrachtet, zu reden, als zur Zersprengung der Häute erfordert wird. Die günstigsten Umstände für die Zuckerbildung mittelst Diastas sind, nach ihm, wenn 100 Theile Stärke mit 5000 Theilen Wasser und 2 Theilen Diastas eine Stunde lang in einer Temperatur erhalten werden, die zwischen $+60^{\circ}$ und $+65^{\circ}$ fällt. Dabei erhielt er 87 bis 90 Theile Zucker. Vollkommen läßt sich die Stärke auf diese Weise nicht in Zucker verwandeln, weil der gebildete Zucker die gänzliche Verwandlung des Gummi's in Zucker verhindert. Scheidet man aber den Zucker ab, so kann das übrig gebliebene Gummi durch neues Diastas in Zucker verwandelt werden. Für die Zuckerbildung hält es Guerin-Varry für sehr vortheilhaft, die Stärke so schnell wie möglich in Zucker zu verwandeln, und, nachdem die Lösung die gehörige Temperatur ($= +65^{\circ}$) erhalten hat, die Lösung des Diastas, welche zu einem gleichen Grade erhitzt sein muß, hinzuzumischen. Bei niedrigen Temperaturen wird aus dem Kleister nur Gummi gebildet, aber nur wenig Zucker; unter 0°

*Indifferente
Pflanzen-
stoffe.
Stärke.*

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 32.

bloß Gummi. Bei der Zuckerbildung wird weder ein Gas entwickelt, noch etwas absorbiert. Der erhaltene Zucker, welcher in allen seinen Eigenschaften mit Traubenzucker übereinstimmt, kann krystallisiert erhalten werden. Der sogenannte Dextrin-Syrup, welcher in Frankreich fabrikmäßig bereitet wird, enthält 42 Proc. Zucker, und bis zu 22 Proc. und darüber Stärkengummi. Er ist also weit weniger reich an Zucker, als er es durch eine sorgfältigere Bereitung sein könnte.

Es glückte nicht, das Gummi arabicum oder den Rohrzucker mittelst Diastase in Traubenzucker zu verwandeln. Auch Hefe und Diastase blieben ohne Wirkung auf einander.

Guerin-Varry machte auch mittelst Schwefelsäure aus Stärke Zucker, und fand, daß dieser in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Diastase daraus erzeugten übereinstimmt. Er bemerkte die Neigung dieser Zuckerart, Alkohol chemisch gebunden zurückzuhalten, welche auch ich schon früher gefunden habe. Er gibt an, daß der aus einer Lösung in Alkohol auskrystallisirte und hierauf im luftleeren Raume getrocknete Zucker, selbst nach Auflösung in Wasser und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raume zur Krystallisation, noch Alkohol zurückhalte, welcher erst durch wiederholte Auflösung und Krystallisation daraus abgeschieden werde. Das spec. Gew. dieses Zuckers ist = 1,361 bis 1,391. 100 Theile kalten Wassers lösen davon 63½ Theil auf; von kochendem Wasser wird er in allen Verhältnissen aufgelöst. Er erweicht bei +60°, beginnt bei +65° Wasser zu verlieren, bei +75° ist er breiförmig, bei +90° bildet er einen Syrup, welcher bei +100° noch ganz dick ist. Nachdem er eine Stunde lang einer Temperatur von

+ 100° ausgesetzt gewesen war, hatte er 9,6 bis 9,8 Proc. Krystallwasser verloren, welche Menge bei längerem Einwirken derselben Temperatur nicht zunahm. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verlor er 9,44 Procent. Dieses Wasser wurde an der Luft langsam wieder aufgenommen. Nach 48 Stunden hatte der Zucker schon 7,91 Proc. wieder aufgenommen, worauf er aber nicht mehr aufzunehmen schien. Durch Bleioxyd wurden 10,4 Proc. Wasser ausgeschieden, wobei aber der Zucker am Ende der Operationen verändert war. — Guerin-Varry hat sowohl den Dextrin-Zucker, als auch den mit Schwefelsäure dargestellten Zucker analysirt, wobei er folgende Resultate erhielt:

	D.	S.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,80	36,88	12	36,80
Wasserstoff	7,20	6,77	28	7,01
Sauerstoff	56,00	56,35	14	56,19

Diese Resultate stimmen, wie man sieht, mit denen von Liebig überein, welche ich im vorigen Jahresberichte anführte.

Brunner *) hat die Stärke einer neuen Analyse unterworfen. Drei Versuche gaben:

	1.	2.	3.	Mittelzahl.
Kohlenstoff	44,373	44,672	44,242	44,095
Wasserstoff	6,316	6,360	6,756	6,477
Sauerstoff	49,311	48,968	50,002	49,428

Diese Resultate stimmen sehr wohl mit der Zusammensetzungsformel überein, welche ich im Jahresberichte 1835 anführte, nämlich $C^{12}H^{20}O^{10}$, und mit dem Atomgewichte 2042,07.

*) Poggend. Annal. XXXIV. 326.

Stärkezucker. Um zu bestimmen, in wie weit die Zusammensetzung des Stärkezuckers in einem einfachen Verhältnisse zur Stärke stehe, verwandelte derselbe ein bestimmtes Gewicht Stärke in Zucker, und bestimmte dann das Gewicht von diesem. Nach einer Mittelzahl von vier Versuchen, nach welchen 100 Theile Stärke als Maximum 108,30, und als Minimum 106,239 Theile Zucker geben, erhielt er 107,01 Theile Zucker.

Bei der Analyse des Stärkezuckers fand er, dafs es unmöglich sei, ihn jemals in einem gleichen Grade von Trockenheit zu erhalten, und dafs alle Versuche, von verschiedenen Zuckerproben ein gleiches Resultat zu erhalten, mißglückten. Daher bediente er sich zur Analyse der krystallisirten Verbindung, welche der Zucker mit Chlornatrium bildet. Diese Verbindung wird durch Auflösen des Kochsalzes in einer mäfsig concentrirten Lösung des Stärkezuckers bis zur völligen Sättigung, und durch freiwilliges Verdunsten erhalten. Anfangs setzt sich blofs Kochsalz daraus ab, hierauf schiefsen daraus andere Krystalle an, die sich durch eine andere Form und gröfsere Härte von den Kochsalzkrystallen unterscheiden. Es sind nämlich doppelt sechseckige Pyramiden, die durch Umkrystallisiren von Kochsalz befreit werden können. Sie scheinen kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, sind leicht löslich im Wasser, aber sehr schwer löslich in 96procentigem Alkohol. Bei der Analyse dieses Salzes fand er, als Mittelzahl von fünf Versuchen, 13,552 Proc. Zucker darin. Das Höchste waren 13,786, und das Niedrigste 13,443 Procent. Diese Krystalle wandte er nun zur Analyse an, die er 9 Mal wiederholte, wobei er vom Kohlenstoff als Maximum 40,64, und als Minimum 39,92, und vom

Verbindung
desselben mit
Chlorna-
trium.

Wasserstoff als Maximum 6,925, und als Minimum 6,282 ermittelt. Das Mittel war:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,452	1	40,46
Wasserstoff	6,709	2	6,65
Sauerstoff	52,839	1	52,89

Brunner berechnet, mit Voraussetzung, daß die Kochsalzverbindung ein Atom von jedem Bestandtheil enthält, daraus das Atomgewicht zu 4732,915 $= C^{25}H^{50}O^{25}$, was einen Kochsalzgehalt von 13,443 Proc. gibt. Inzwischen kann bei Versuchen, wie bei der Analyse dieses Salzes, wo der ganze Verlust auf einen Bestandtheil fällt, der Versuch, welcher das Minimum gegeben hat, unmöglich der richtige sein. Es muß sogar der, welcher das Maximum gegeben hat, einen Verlust enthalten, und da die Analyse durch Verkohlung der Verbindung im Platintiegel und durch Auslangen der Kohle u. s. w. gemacht ist, so kann $\frac{1}{4}$ Proc. leicht verloren gegangen sein. Nimmt man aber an, daß alle Kohlenstoff-Atome von einem Stärke-Atom in 1 Atom Stärkezucker übergehen, so erhält man 2267,03 als Atomgewicht, nämlich nach der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$. Enthält demnach die Kochsalzverbindung 2 Atome Zucker, so hätte die Analyse, wie aus der Rechnung folgt, 13,93 Proc. Kochsalz geben müssen. In diesem Fall nimmt 1 Atom Stärke 2 Atome Wasser auf, und 100 Theile Stärke müssen 110 Theile Zucker geben. Diese Menge erhielt De Saussure, ist aber geringer, wie die, welche Brunner fand. Er gibt jedoch die Schwierigkeit zu, bei einem Versuche dieser Art zu einem recht genauen Resultate zu kommen. Wenn indeß die Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ als die wahrscheinlichere angenommen

wird, so stimmt sie auch mit den Analysen des Traubenzuckers, die wir von Prout, Die Sausure und zuletzt von Guerin-Varry haben, überein, welche die Formel $C^{12}H^{28}O^{14}$, die offenbar $= C^{12}H^{24}O^{12} + 2H$ ist, gegeben haben, und die zeigen dürfte, daß der Zucker bei seiner Verbindung mit Kochsalz 2 Atome Wasser verliert, deren unvollständige Abscheidung in der Wärme die Abweichungen, welche Brunner bei seinen Analysen erhielt, herbeiführt.

Brunner hat ferner den Rohrzucker analysirt und ein dem meinigen gleiches Resultat erhalten; eben so hat er auch den Mannazucker analysirt. Die Analyse des letzteren gab als Mittelzahl von vier Versuchen, in welchen der Kohlenstoffgehalt zwischen 39,476 und 40,783, und der Wasserstoffgehalt zwischen 7,1 und 7,96 variierte:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,084	3	40,13
Wasserstoff	7,529	9	7,37
Sauerstoff	52,367	4	52,50

Diese Analyse stimmt ganz mit der von Oppermann, Jahresb. 1833, p. 228., überein, weicht aber etwas von der von Liebig, Jahresb. 1836, ab, jedoch nicht so viel, als daß sie nicht alle drei derselben Formel entsprechen könnten.

Auch den Milchzucker hat Brunner analysirt, und zwar mit demselben Resultat, wie Andere. Dabei verdient bemerkt zu werden, daß seine procentische Zusammensetzung absolut dieselbe ist, wie die des Stärkezuckers nach der eben angeführten Analyse von Brunner.

Einfluß der Malaguti *) hat den Einfluß verdünnter Sä-

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 407.

ren auf den Rohrzucker untersucht, und gefunden, daß sie ihn alle in Traubenzucker, und diesen hieauf weiter in einen im Wasser beinahe unlöslichen Körper, welchen der *Acide ulmique* (Humussäure) nennt, und Wasser verwandelt, ohne daß sich etwas anderes daneben bildet, wenn der Zutritt der Luft dabei verhindert war. Die Säuren werden dabei nicht zersetzt; ihr Einfluß ist ganz und gar katalytisch, und findet bei dem Traubenzucker auch ohne Beihülfe von Wärme statt, (wiewohl dann längere Zeit dazu erfordert wird). Im Allgemeinen erfolgt diese Veränderung um so kräftiger, je mehr Säure in oder Flüssigkeit vorhanden ist. Alle Säuren, selbst die arsenige Säure, bringen diese Wirkung hervor; Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure am stärksten; darauf folgen die Pflanzensäuren am schwächsten; zeigen sich die Säuren des Phosphors und Arsens. Hat dabei die Luft Zutritt, so wird daraus Sauerstoff absorbiert, und zugleich Ameisensäure gebildet.

Säuren und Alkalien auf Zucker.

Die braune oder schwarze Substanz, die gewis unrichtigerweise *Acide ulmique* oder Humussäure genannt ist, weil diese braunen pulverförmigen Körper von mannigfaltiger Art und Zusammensetzung sind, wird in drei isomerischen Modificationen erhalten, wovon die eine sauer ist und einen blättrig krystallinischen Niederschlag bildet, und die andere pulverförmig. Die letztere entsteht aus der ersten durch Kochen mit Wasser, und sie können durch Alkali, welches die blättrige, aber nicht die pulverförmige auflöst, getrennt werden. Läßt man die Veränderung des Zuckers bei gewöhnlicher Lufttemperatur vorgehen, so erhält man nur die blättrige; geschieht sie aber bei fortgesetztem Kochen, so erhält man um so mehr von der pulverförmigen,

je länger das Kochen fortgesetzt wird. Die Unlöslichkeit der blättrigen entsteht nicht durch Einwirkung der Säure, sondern durch die des Wassers; denn wird sie abgeschieden und mit Wasser gekocht, so erleidet sie dieselbe Veränderung.

Malaguti gibt folgende leichte Bereitungsverfahren davon an: 10 Theile Zucker werden mit 30 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure in einem offenen Gefäße gekocht; nach $\frac{1}{2}$ Stunden fängt ein brauner Schaum an sich zu bilden, welchen man wegnimmt; nach einigen Minuten erscheint er wieder, und man nimmt ihn so oft ab, als er sich von Neuem erzeugt; wobei das verdunstete Wasser ersetzt wird. Dieser Schaum enthält nun die braune Substanz. Er wird dann mit Ammoniak behandelt, welches die Acide ulmique, die den größten Theil davon ausmacht, auflöst, und den nicht sauren Antheil, welchen Malaguti Ulmin nennt, wengleich er dieses Namens sich nicht fortwährend bedient, zurückläßt. Die Acide ulmique wird dann mit einer Säure ausgefällt und gewaschen.

Durch Analysen der Verbindungen dieser Säure mit Silberoxyd und Kupferoxyd fand er, daß das Atomgewicht derselben nach dem Kupfersalze = 4076,9, und nach dem Silbersalze = 4062,84 bis 4146,7 ist. Zusammengesetzt fand er sie aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,48	30 2	57,611
Wasserstoff	4,76	30 2	4,703
Sauerstoff	37,76	15 1	37,686

Nach der Analyse würde ihr Atomgewicht = 3980,32 sein. Aber hier kommt ein Umstand vor, auf den Malaguti seine Aufmerksamkeit nicht ge-

richtet zu haben scheint, dafs nämlich die freie Säure Wasser enthält, und das Silbersalz wahrscheinlich wasserfrei ist, wodurch die Uebereinstimmung noch geringer wird. So lange die Analyse des Silbersalzes nicht angestellt worden ist, kann diese Frage nicht entschieden werden. Die freie Säure würde der Formel $C^{32}H^{32}O^{16}$ und dem Atomgewichte 4245,67 entsprechen können, und die gebundene der Formel $C^{32}H^{30}O^{16}$ und dem Atomgewichte 4133,19, was mit der Analyse des Silbersalzes übereinstimmt, die mit der ersten Quantität angestellt wurde.

Das in dem Alkali unlösliche Ulmin gab bei der Analyse ganz dasselbe procentische Resultat.

Durch Versuche, die mit Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, zeigt er, dafs durch die Einwirkung der Säuren nichts anderes als diese Körper hervorgebracht werden; das Uebrige mufs also Wasser sein. Nimmt man dann zur leichteren Berechnung das einfachste Atomverhältnifs, so erhält man:

6 Atome Acide ulmique	12C + 12H + 6O
5 Atome Wasser	10H + 5O
1 Atom Zucker	12C + 22H + 11O

Wenn die Luft Zutritt hat, so bildet sich zugleich Ameisensäure, wobei Malaguti, wie es scheint, ebenfalls mit Genauigkeit bestimmt hat, dafs sich nichts anderes bildet, als Ameisensäure, Acide ulmique, und deren isomerische Modification, so wie das Sauerstoffgas absorbirt werde, ohne dafs sich Wasserstoffgas oder Kohlensäure bilden. Ziehen wir dann den Theil der Umwandlung ab, woran der Sauerstoff keinen Antheil hat, nämlich die Bildung der Acide ulmique, so erhält man:

6 Atome Ameisensäure	12C + 12H + 18O
5 Atome Wasser	10H + 5O
	<hr/> 12C + 22H + 23O

Zwölf Atome Sauerstoff aus der

Luft davon abgezogen 12O

bleibt 1 Atom Zucker übrig 12C + 22H + 11O

Wird Zucker in kaustischem Kali aufgelöst, und die Lösung beim Zutritt der Luft gekocht, so wird er zerstört, und in der Lösung findet man Ameisensäure und Acide ulmique, die mit Kali verbunden sind.

Malaguti's Versuche sind von Bouchardat *) bestätigt worden, welcher fand, daß die Bildung der humusartigen Substanz am schnellsten aus Rohrzucker, und langsamer aus Traubenzucker und dem Zucker gebildet werde, welcher aus Rohrzucker durch Schwefelsäure erzeugt und hierauf durch Krystallisation geschieden wird, am langsamsten aber aus Stärkezucker, welche Verschiedenheit, wenn sie anders richtig beobachtet worden ist, er der größeren Festigkeit zuschreibt, welche die Krystallisation der Verbindungsweise der Elemente ertheilt. Er fand, daß die erste Wirkung von Säuren auf den Zucker darin bestehe, daß er des Vermögens zu krystallisiren beraubt wird. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{10}$ Proc. Schwefelsäure, oder besonders Salpetersäure, womit der in seinem dreifachen Gewichte Wassers aufgelöste Zucker erhitzt wird, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt, verändert den Zucker so, daß er nicht mehr krystallisirt, wiewohl er übrigens noch farblos ist und süß schmeckt. Ob dieser nicht krystallisirende Zucker eine besondere Varietät des Zuckers,

*) Journ. de Pharm. XXI. 627.

wie er es dem Anschein nach wohl sein könnte, sei, ist jedoch in sofern nicht entschieden, als Bouchardat fand, daß ein Gemische von Traubenzucker und Rohrzucker, wenn sie zusammen im Wasser aufgelöst worden waren, nicht eher krystallisirte, als bis darin ein gewisser Ueberschuß von Rohrzucker vorhanden war. Aus einem Gemische von gleichen Theilen beider Zuckerarten erhielt er kaum $\frac{1}{3}$ des Rohrzuckers krystallisirt. Als er die Auflösung des Zuckers mit $\frac{1}{3}$, vom Gewicht des Zuckers, Schwefelsäure behandelte, und sie damit einige Minuten lang kochte, bis die Masse braun wurde, so erhielt er nach Sättigung der Säure mit kohlensaurer Kalkerde einen braunen Syrup, der bittersüß schmeckte, durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnte, und welchen er auch deswegen, wiewohl wahrscheinlich nicht mit Recht, nicht als ein Gemenge, sondern als eine eigne Zuckerart betrachtete, die sich auf dem Uebergange zu der humusartigen Substanz befindet. Der sogenannte braune Syrup (Melasse) ist nach Bouchardat's Versuchen ein Gemenge von Traubenzucker, Rohrzucker und diesen beiden Varietäten des nicht krystallisirbaren Zuckers. — Der Traubenzucker entsteht aus dem Rohrzucker durch bloßes Kochen mit Wasser, wenn dieses lange, z. B. 2 oder 3 Tage und darüber, fortgesetzt wird.

Kalkerde zerstört den Rohrzucker nicht, wie dieses bereits schon bekannt ist, aber sie verändert den Traubenzucker, auch ohne Beihülfe von Wärme, mit der Zeit in eine braune extractartige Masse, wovon auch ein geringer Zusatz dem Traubenzucker und Rohrzucker das Vermögen benimmt, zu krystallisiren. Dieser letztere Umstand scheint mir darzuthun, daß diese nicht krystallisirenden Zucker-

arten nichts anderes sein möchten, als solche Gemenge.

Fette Oele.
Verhalten
derselben
zum Schwefel.

Ueber die Auflösung des Schwefels in fetten Oelen sind von Radig, Harff und Utex. *) Versuche angestellt worden. Diese Versuche enthalten sehr viele ausführliche Details, in Betreff welcher ich auf ihre Arbeit hinweisen muß. Ich werde hier nur die allgemeinen Schlüsse ihrer Versuche anführen. Nach Radig wird, wenn die Temperatur nicht $+150^{\circ}$ übersteigt, nur eine Lösung des Schwefels in Oel erhalten; wenn aber die Hitze höher und bis zu $+260^{\circ}$ steigt, so zersetzt der Schwefel das Oel, es verliert Wasserstoff, welcher in Gestalt von Schwefelwasserstoff weggeht, der aber durch Schwefel ersetzt wird, indem dieser an die Stelle des Wasserstoffs in Verbindung mit den übrigen Bestandtheilen des Oels tritt. Diese Ersetzung kann man nur schwierig dahin bringen, daß sie sich durch die ganze Menge des Oels erstreckt, sondern es bleibt ein Theil des Oels unzersetzt, welcher als Lösungsmittel für die neue Verbindung dient. Dieses ist jedoch von der Menge des zugesetzten Schwefels abhängig. Bei dieser Veränderung wird, nach Radig's Versuchen, nichts anderes entwickelt, als Schwefelwasserstoffgas. Harff fand dagegen außerdem noch Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, wiewohl diese leicht aus einer höheren Temperatur abgeleitet werden können, wobei sie als Destillations-Producte von dem durch die Hitze zersetzten Oele gebildet werden.

Aus 1 Theil Schwefel und 6 Theilen Oel wird die flüssige Verbindung gebildet, welche Schwefel-

bal-

*) Archiv der Pharm. II: 15 — 66.

balsam genannt wird. Von 1 Theil Schwefel auf 2 Theile Oel erhält man eine dunkelbraunrothe, elastische Masse, die wenig an die Finger klebt; aus 6 Theilen Schwefel und 1 Theil Oel entsteht ein hartes und sprödes Product. Die verschiedenen Arten thierischen und vegetabilischen Fettes bringen analoge Schwefelverbindungen hervor, wiewohl etwas verschieden in Betreff der Consistenz und Farbe. Ricinusöl wird von dem Schwefel nicht eher zersetzt, als bis es die Temperatur von $+330^{\circ}$ erreicht hat, und die Verbindung von 1 Theil Schwefel mit 6 Theilen dieses Oeles hat keine grössere Consistenz, als das Oel selbst. Aus Talg und Schweinefett wird die Verbindung schwarzbraun und salbenartig. Auch die fetten Säuren bilden solche Schwefelverbindungen.

Wird der mit Leinöl bereitete Schwefelbalsam mit Alkohol ausgekocht, so lange dieser noch etwas auszieht, so kann er, nach Harff, den überschüssigen Schwefel und das überschüssige Oel auflösen, so dass man die eigentliche Schwefelverbindung getrennt erhält. Diese hat eine intensivere rothbraune Farbe und grössere Consistenz, als ihre Lösung in dem Oele; sie löst sich leicht in Aether und fetten Oelen auf, lässt sich aber nicht verseifen. Aus diesem Grunde kann sie auch durch kaustisches Kali von unverändertem Oel und überschüssigem Schwefel befreit werden. Diese Schwefelverbindung ist sehr empfindlich gegen den Zutritt der Luft, durch welche sie allmählig in eine elastische Masse verwandelt wird, welche sich nicht mehr in Aether auflöst. Auch ihre Lösung in Oelen, d. h. der Schwefelbalsam selbst, muss in einer verschlossenen Flasche vor Luftzutritt verwahrt werden, wenn sie sich unverändert erhalten soll. Der veränderte Theil

bildet dabei eine erstarrte Haut auf der Oberfläche des Balsams. Harff fand, daß er sogar gebleicht werden kann, wenn er in einer offenen Flasche unter Wasser dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt wird; aber dies geschieht nicht, wenn die Flasche verschlossen ist.

Unterwirft man den Schwefelbalsam der trocknen Destillation, bei einer allmähig verstärkten Hitze, so erleidet, nach Radig, das unveränderte Oel dieselbe Zersetzung, wie ohne Schwefel, aber mit dem Unterschiede, daß sich Schwefelwasserstoff unter den Destillations-Producten befindet. Schwefelkohlenstoff konnte unter diesen nicht entdeckt werden. Setzt man die Destillation fort, bis der Rückstand glüht, so bleibt in der Retorte eine schwarze kohlige Masse zurück, die nach Radig's Analyse zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefel	55,345	1	53,268
Kohlenstoff	44,655	3	46,732

Sie ist also = C³S. Aber sie enthält noch eine Portion einer Substanz, die Aether daraus auszieht, und die nach Verdunstung in kleinen, schwarzen, glänzenden Blättern zurückbleibt.

Fettes Oel
aus dem Samen von Pinus Picea.

Zeller *) hat das aus dem Samen von Pinus Picea ausgepresste fette Oel untersucht, und gefunden, daß eine Unze desselben 90 Gran Harz und 110 Gran eines flüchtigen Oeles enthält. Das fette Oel gehört zu den trocknenden, so daß es wohl als ein natürlicher Firnis betrachtet werden kann, welcher jedoch langsam trocknet. Das flüchtige Oel scheint dem Terpentinöl analog zu sein; Kalium verändert sich nicht darin.

*) Archiv der Pharm. III. 294.

Menigault*) hat gezeigt, daß die in den Lorbeeröl. Handbüchern gewöhnlich vorkommenden Angaben, das Lorbeeröl werde durch Köchen der Früchte mit Wasser erhalten, kein Oel liefern, sondern, daß es durch Auspressen der zu Brei zerstampften Beeren gewonnen wird. Soubeiran**) hat gezeigt, daß es auch aus trocknen Beeren erhalten werden kann, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäße zuerst durch Wasserdämpfe aufweicht, und hierauf auspresst. Zwei Pfund trockne Beeren liefern 8 Loth Oel.

Boussingault***) hat das Wachs von Ceroxylon andicola oder das sogenannte Palmwachs analysirt. Durch Alkohol kann es in ein eigenthümliches Harz, in Wachs, welches mit dem Bienenwachs gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt, und in eine Spur einer bitteren Substanz, welche eine vegetabilische Salzbase zu sein scheint, zerlegt werden. Das Harz ist gelb, viel löslicher in warmem als in kaltem Alkohol, auch löslich in Aether und Oelen. Es hat gleiche Zusammensetzung mit dem von H. Rose (Jahresb. 1836) analysirten Elemiharze, nämlich $C^{20}H^{32}O$. Palmwachs.

Nees von Esenbeck†) und Clamor Marquart haben den wachsartigen Ueberzug auf Benincasa cerifera untersucht. Dieser hat eine ähnliche Zusammensetzung, nämlich 66 Proc. Pflanzenwachs, 29 Proc. Harz, welches jedoch aus zweien gemischt ist, wovon das eine aus seiner Lösung in Alkohol durch Bleizucker gefällt wird, und das an-

Wachs aus
Benincasa
cerifera.

*) Journ. de Pharm. XXI 520.

**) A. a. O. pag. 526.

***) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 19.

†) Buchner's Repertorium, 2te Reihe, I. 313.

dere aus der mit Bleizucker gefällten durch Wasser. Dieses letztere kann krystallinisch erhalten werden, das erstere aber ist pulverförmig. Beide bedürfen 85- bis 90procentigen Alkohol, um aufgelöst zu werden. Das Wachs enthält zugleich 5 Proc. Extractivstoff.

*Flüchtige
Oele.
Analysen.*

Dumas *) hat verschiedene flüchtige Oele analysirt, und gefunden, daß die Oele der Limonen, einer größeren Abart von Citronen, von schwarzem Pfeffer, Wachholderbeeren und Sadebaum (Ol. Sabinae) alle gleiche Zusammensetzung mit Terpentin- und Citronenöl haben, nämlich $C^{10}H^8$.

*Stearopten
der Veilchen-
wurzel.*

Das flüchtige krystallinische Stearopten, welches sich in der Veilchenwurzel (Rad. Ireqs florentinae) findet, und welches daraus durch Destillation mit Wasser und nachheriges Filtriren erhalten wird, besteht aus 67,2 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 21,3 Sauerstoff = $C^4H^8 + O$. Es könnte also als das Oxyd des Stearoptens vom Rosenöl, welches = C^4H^8 ist, betrachtet werden.

*Stearopten
der Alant-
wurzel.*

Die Alantwurzel (Rad. Inulae Helenii) gibt ein ähnliches krystallisirendes Stearopten, welches daraus mit Alkohol ausgezogen oder mit Wasser abdestillirt werden kann. Es kann oft schon mit bloßen Augen in kleinen Höhlungen der Wurzel bemerkt werden, welche es in Gestalt von kleinen krystallinischen Warzen auskleidet. Es besteht aus 76,9 Kohlenstoff, 8,8 Wasserstoff und 14,3 Sauerstoff = $C^7H^8O^3$.

*Reinigung
des Terpen-
tinöls.*

Stratingh **) reinigt das im Handel vorkommende Terpentinöl, dessen spec. Gew. = 0,888 ist, auf folgende Weise: Es wird mit einem Gemische

*) Journ. de Chim. méd. 2de Serie, I. 307.

**) Archiv der Pharm. II. 274.

von 1 Theile Schwefelsäure und 1 Theile Wasser geschüttelt, und dieses Umschütteln während 24 Stunden öfters wiederholt. Die Säure färbt sich dabei braun, und es setzt sich am Boden das Harz ab. Dann wird das Oel abgenommen, und dieselbe Operation mit neuer Säure wiederholt, die sich nun weniger färbt. Am Ende wird das Oel mit gebrannter Talkerde und Wasser geschüttelt, bis es das Lackmüs nicht mehr röthet, worauf es abgenommen und filtrirt wird.

Dumenil *) hat gefunden, dafs wenn Terpentinöl mit einer warmen gesättigten Auflösung des essigsauren Kali's in Alkohol vermischt wird, es sich in grofser Menge darin auflöst; aber beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Terpentinöls wieder ab, welches zu Boden sinkt und sowohl essigsaures Kali wie Alkohol aufgelöst enthält. Die leichtere obere Schicht enthält dasselbe Salz, und daneben eine kleinere Portion von Oel. Die wahrscheinlich bestimmte Verbindung von essigsaurem Kali und Alkohol, welche das Oel aufnimmt, ist nicht untersucht worden. Dumenil fand, dafs dieses Salz ohne Alkohol in Terpentinöl ganz unlöslich ist.

Kalbrünnner **) hat eine Substanz beschrieben, welche sich aus Bergamottöl in den Blechflaschen, worin dasselbe im Handel vorkömmt, absetzt. Sie ist ein gelbes Sediment, welches durch Pressen zwischen Fließpapier vom Oel befreit werden mufs. Wird es dann bei $+100^{\circ}$ getrocknet, so verwandelt es sich in einen schmutziggelben, leicht pulverisirbaren Körper, woraus ein wenig kalter Alkohol

Krystallisirte
Substanz aus
Bergamottöl.

*) Archiv der Pharm. II. 147.

**) Baumgartner's Zeitschrift, III. 367.

das Harz auszieht, und kochender Alkohol hierauf die krystallisirende Substanz, welche nach Abdestilliren des Alkohols bis zu einem gewissen Grade während des Erkaltes daraus anschießt. Aus 116 Gran des Pulvers erhielt er nur 5 Gran davon. Das Meiste war eine unlösliche braune Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die keinen Geruch und Geschmack besitzen, in der Wärme zu einem ölähnlichen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarrt, und nicht vollständig sublimirt werden können, sondern in höherer Temperatur theilweise zerstört werden; diese Substanz scheint also zu den krystallinischen Absätzen aus flüchtigen Oelen zu gehören, welche auf Kosten der Luft aus diesen gebildet werden. Sie löst sich in 2000 Theilen kochenden Wassers, scheidet sich aber beim Erkalten in weißen Flocken, oder, wenn die Lösung noch mehr verdünnt war, in haarförmigen Nadeln wieder ab. Bei $+18^{\circ}$ erfordert sie 200 Theile Alkohol von 0,85 spec. Gew. zur Auflösung. Aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung krystallisirt sie beim Erkalten wieder aus. Auch wird sie in der Wärme von Aether, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Aus Bergamottöl fällt sie beim Erkalten als Pulver wieder nieder. Von Säuren wird sie nicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe auf, Wasser scheidet sie aber daraus wieder ab. Verdünnte Salpetersäure zerstört sie, die Lösung färbt sich gelb, enthält keine Oxalsäure, wird nicht durch Wasser gefällt, auch nicht von Alkali, welches bloß die Farbe erhöht. Von concentrirter Salpetersäure wird sie in der Kälte aufgelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Ebenso verhält sie sich zur con-

centrirten Essigsäure. Ammoniak löst selbst in der Siedhitze sehr wenig davon auf; kohlenaures Kali mehr, und kaustisches Kali am meisten. Aus diesen Lösungen fallen Wasser und Alkohol nichts, aber Sturen scheiden daraus gelbliche Flocken ab.

Guillemette *) hat Fontana's Angabe (Jahresbericht 1835, p. 311.) bestätigt, dass nämlich die in *Trifolium melilotus* enthaltene krystallinische, riechende Substanz in Betreff ihres Geruches, ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Stearopten der Tonkabohnen (Coumarin) übereinstimme. Sie wird daraus am besten erhalten, wenn man die trocknen Blüthenspitzen zum gröblichen Pulver stößt, und dieses in einem Verdrängungs-Apparate mit Alkohol von 0,68 specifischem Gew. auszieht, bis neu aufgegossener Alkohol farblos durchläuft. Der Alkohol wird bis zu einem gewissen Grade wieder abdestillirt, und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich auf der Oberfläche eine fette, halb feste Substanz abscheidet, die man sorgfältig wegnimmt. Die Flüssigkeit wird hierauf in einem Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedunstet. Hieraus setzen sich nach Verlauf von 48 Stunden feste Gruppen von nadelförmigen Krystallen ab, die auf Leinen gesammelt und darauf mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die Mutterlauge und Waschwasser liefern, auf's Neue verdunstet, noch eine Portion Krystalle, die etwas gefärbt sind; dann werden die Krystalle in kochendem Wasser aufgelöst, und während des Kochens mit Blutlaugenkohle vermischt. Die Lösung setzt dann nach dem Filtriren in der Siedhitze beim Erkalten farblose Krystalle ab. Diese sind entweder seidenglän-

Stearopten
aus *Trifolium
melilotus*.

*) Journ. de Pharm. XXI. 172.

zende Nadeln oder kurze, schief abgestumpfte Prismen. Sie besitzen einen angenehmen Geruch, welcher an Steinklee erinnert, und einen scharfen Geschmack, der hinterher etwas Angenehmes hat. Sie sind schwerer als Wasser, schmelzen in gelinder Wärme zu einem farblosen Liquidum, welches wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und lassen sich leicht sublimiren, wobei ein geringer Theil zersetzt wird. In offener Luft verdunstet, geben sie einen weißen, etwas bittermandelartig riechenden Rauch. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, kochendes Wasser aber viel, welches beim Erkalten wieder ankrystallisirt. Der Theil, welchen das Wasser nicht auflösen vermag, schmilzt zu einem öartigen Körper, welcher nach dem Erstarren viel Festigkeit hat. Mit Wasser destillirt erhält man ein Destillat, welches ein Wenig davon aufgelöst enthält, und mit dem über Steinklee abdestillirten Wasser gleichen Geruch besitzt. Auf Pflanzenfarben reagirt es weder sauer noch alkalisch. In der Kälte wird es von Alkohol und Aether leicht aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Bleiessig reichlich weiß gefällt. Alkalien lösen es nicht mehr als Wasser. Von concentrirten Säuren, selbst von der Salpetersäure, wird es ohne Zersetzung aufgelöst, durch Wasser aber wieder daraus gefällt. Salpetersäure kann darüber abgedunstet werden, und die Krystalle bleiben nur etwas gelb gefärbt zurück. Es besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	76,40	10	76,49
Wasserstoff	3,99	16	3,73
Sauerstoff	19,71	2	19,88

Coumarin.

Als das Coumarin aus Tonkabohnen einer glei-

chen Untersuchung unterworfen wurde, ergaben sich damit gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung.

Hünefeld *) gibt folgende Bereitungsmethode des Birkenrinden-Stearoptens oder des Betulins an: Man trocknet die Birkenrinde stark in einem Backofen aus, rollt sie zu einem dichten Cylinder auf, reibt sie auf einem Reibeisen oder auf einer groben Raspel zu Pulver, zieht dieses Pulver mit Alkohol von 0,833 aus, und destillirt den Alkohol wieder ab; man erhält dann das Betulin in einer gelben Flüssigkeit gefällt, wovon man es abscheidet. Man legt es auf Leinen, presst es gut aus, trocknet es und löst es in Alkohol auf; diese Lösung mischt man dann mit $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Aether und dem Pulver von ein wenig Bleizucker, und digerirt. Das Bleizuckerpulver nimmt die Farbe weg, was aber erst vollständig mit ein wenig Blutlaugenkohle erfolgt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, dann zuerst mit kohlensaurem Ammoniak das Blei, und hierauf durch Wasser das Betulin gefällt; auch kann es durch Verdunstung krystallisirt erhalten werden. Die Birkenrinde liefert 0,1 bis 0,12 Betulin. Betulin.

Herberger **) destillirte 12 Unzen Maiblumen mit Wasser, auf die Weise, daß er Wasserdämpfe durch die Blumen, die in dem oberen Theil des Destillir-Gefäßes aufgehängt waren, streichen ließ. In dem abdestillirten Wasser setzte sich eine blättrige, krystallinische, riechende Substanz ab, deren Menge jedoch nicht mehr als ungefähr 1 Gran betrug. Stearopten aus Convallaria majalis.

Robiquet ***) hat das Aroma der Jonquil-Flüchtiges

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 54.

**) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 397.

***) Journ. de Pharm. XXI. 335.

Oel und Stear-
ropten aus
Narcissus
Tacetta.

len (Narcissus Tacetta) untersucht, welche zu den Pflanzen gehören, deren riechendes Prinzip mit Wasser nicht abdestillirt werden kann, sondern daraus durch Zwischenlagern zwischen Baumwolle, die in frisches Baumöl getaucht ist, ausgezogen werden muß. Robiquet zog es aus eben aufgebrochenen Blumen (die weiter entfalteten geben eine weniger reichliche Ausbeute) mittelst Aethers im Verdrängungs-Apparate. Die Blumen wurden ganz hineingelegt, darin gelinde zusammengepresst, mit reinem Aether begossen, und der Apparat so verkorkt, daß der Aether nur in selten auf einander folgenden Tropfen wieder abfloß. Als der Aether durchgegangen war, zeigten sich in dem untergesetzten Gefäß zwei Lagen von Flüssigkeiten, nämlich eine Lösung in Aether von gelber Farbe, und eine wässrige Lösung von grünlicher Farbe, die nur Pflanzensaft war und nicht weiter untersucht wurde. Die gelbe Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt, bis auf einen geringeren Rückstand. Während der Destillation und beim Abkühlen schossen daraus gelbe, warzenförmig gruppirte Krystalle an, wovon die Aetherlösung abgegossen wurde. Diese Lösung besaß den Geruch der Jonquillen und eine gelbe Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten setzte sich daraus noch etwas von den gelben Krystallen ab, und zuletzt blieb ein gelbes Oel zurück, welches die riechende Substanz der Jonquillen ist. Von Neuem aufgegoßene Portionen Aethers zogen aus den Jonquillen noch mehr von der gelben krystallinischen Substanz aus, aber wenig oder gar kein Oel mehr. Er versuchte, das Oel im Wasserbade zu destilliren, aber es ging davon nichts über, obwohl sich der Apparat mit einem angenehmen Geruch erfüllte, welchen das herausgenommene Oel

noch behielt. Das Oel hat die Eigenschaft, metallisches Eisen, womit es in Berührung kommt, zu schwärzen. Weitere Versuche sind damit nicht angestellt worden.

Die gelbe krystallinische Substanz besitzt so lange den Geruch des Oeles, als sie damit verunreinigt ist; wird sie aber in kochendem Alkohol aufgelöst, die Auflösung dann von einer ungelöst gebliebenen, gallertartigen, wachsähnlichen Substanz abfiltrirt und hierauf verdunsten gelassen, so schießt sie wieder in Warzen an, die nun geruchlos sind. Sie kann sublimirt werden, und scheint also ein Stearopten zu sein. Robiquet hält sie für ein Product der Zerstörung des Oeles, und führt einige Versuche an, welche diese Ansicht zu bestätigen scheinen, jedoch mit Vorbehalt einer künftigen genügenderen Untersuchung.

Behandelt man die mit Aether ausgezogenen Blumen mit Alkohol, so färbt sich dieser braun, und läßt nach dem Abdestilliren ein braunes, etwas dickliches Oel, woraus sich einige gelbe Krystalle absetzen. Dieses Oel riecht nach Fischöl und ist löslich in Aether. Die Ursache, daß davon der Aether vorher keine Spur ausgezogen hatte, muß also entweder darin liegen, daß es in dem Fruchtboden enthalten ist, dessen Wände von dem Aether nicht durchdrungen werden, oder auch, daß es durch die Einwirkung erst gebildet wird. Dieses Oel verbindet sich mit den Alkalien, die seine Farbe dunkler machen.

Braunes Oel
aus Jonquil-
len.

Hünefeld *) hat gefunden, daß die Wurzeln von *Primula veris* oder *Primula Auricula*, wenn sie mit Wasser destillirt werden, ein trübes, milchiges

Stearopten
aus *Primula*.

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 58.

Destillat geben, welches beim starken Abkühlen ein krystallinisches Stearopten in feinen weissen Nadeln absetzt, das einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Durch Auflösen in Alkohol kann dieses Stearopten sehr regelmässig krystallisirt erhalten werden, wenn man den Alkohol freiwillig wieder abdunsten lässt. Die Aurikeln geben ein farbloses und ein röthliches, leichter schmelzbares Stearopten, welches einen starken Aurikelgeruch besitzt. Aus Alkohol krystallisirt zuerst das weisse und hierauf das rothe.

Electronegatives flüchtiges Oel in *Spiraea Ulmaria*.

Pagenstecher.*) hat in den Blumen von *Spiraea Ulmaria* ein flüchtiges Oel gefunden, welches electronegative und, wie es scheint, sehr interessante Eigenschaften besitzt. Es wurden 100 Unzen trockner Blumen mit Wasser destillirt, bis 100 Unzen übergegangen waren. Hiervon wurden auf Neue 20 Unzen in eine stark abgekühlte Vorlage abdestillirt. Das Destillat war gelblich und setzte am Boden eine Menge Oeltropfen ab. Es roch wie Aqua dest. Pruni Padi, besafs einen brennenden Geschmack, reagirte aber nicht auf Lackmus.

Auf Zusatz von Kali, Natron, Barytwasser oder Kalkwasser zu diesem Wasser, verschwand der Geruch sogleich, die Flüssigkeit nahm eine tief strohgelbe Farbe an, und hinterliess beim Verdunsten im luftleeren Raum über Schwefelsäure einen salzartigen, krystallinischen, mehr oder weniger stark gelb gefärbten Rückstand, welcher in einem verschlossenen Gefässe sich einige Zeit hindurch unverändert erhielt, am Ende aber braun und dann schwarz wurde, und hierauf beim Auflösen ein schwarzes Pulver ungelöst zurückliess. Die Base war dann in

*) Buchner's Repert. XXIX. 337.

ein kohlen-saures Salz verwandelt. In offener Luft zersetzte sich diese Verbindung sehr bald, während die Base kohlen-sauer wurde. Mit dem destillirten Wasser geschüttelte Talkerde färbte sich gelb, und nahm daraus den Geruch weg. Kupferoxydhydrat färbte sich grün, während das Wasser seinen Geruch verlor. Wurde es mit einem Kupfersalz und einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entstand ein grüner, deutlich krystallinischer Niederschlag. Zinkoxyd wurde davon aufgelöst, und diese Lösung hinterließ, im luftleeren Raum verdunstet, ein gelbes, in Wasser lösliches Pulver. Silberoxyd löste sich langsamer darin auf zu einer gelben, metallisch schmeckenden Flüssigkeit, die, im luftleeren Raum eingetrocknet, eine schwarze Masse hinterließ, welche angezündet mit Heftigkeit abbrannte und metallisches Silber hinterließ. Eisen-chlorür wurde von dem Wasser nicht gefällt, auf Zusatz aber von Ammoniak entstand ein dunkel violetter Niederschlag. Eisen-chlorid färbte sowohl das destillirte Wasser, als auch die Verbindung des Oels mit Basen kirsch-roth. Wurde eine etwas concentrirte Lösung eines Salzes von diesem Oele mit einer Säure destillirt, so besaß das Destillat dieselben Eigenschaften, wie das destillirte Wasser. Das Oel selbst hat auch dieselben Eigenschaften, welche das Wasser besitzt, wiewohl im höheren Grade, und ist also wahrscheinlich eine Verbindung eines electronegativen Oeles mit chemisch gebundenem Wasser. Mit Ammoniak bildet es unter Selbsterhitzung eine hellgelbe, teig-artige Masse, die bei der Behandlung mit wenig Alkohol ein strohgelbes krystallinisches Pulver zurückläßt. Sie besitzt keinen Geschmack, aber einen schwachen Rosengeruch. Im Wasser ist sie unlöslich, wie auch in schwächerem Spiritus; von was-

serfreiem Alkohol wird sie aber aufgelöst, und krystallisirt daraus in Gruppen von hellgelben Nadeln. Alkalien entwickeln daraus in der Wärme Ammoniak; Säuren nehmen daraus das Ammoniak auf und scheiden das Oel ab. Ihre Lösung in Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth, was beweist, daß die gelben Nadeln eine Verbindung des Oeles mit Ammoniak sind.

Das destillirte Wasser, oder richtiger das Oel, welches darin aufgelöst ist, zeigt zu Salzbildern interessante, aber noch nicht wohl ausgemittelte Verhältnisse. Beim Vermischen mit Brom fällt eine weisse, flockige Verbindung nieder, während in der Flüssigkeit Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Dieser Niederschlag löst sich ohne Farbe in Alkohol und Aether, und kann aus diesen Lösungen in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Chlor bringt damit zwei Verbindungen hervor, wovon die eine roth gefärbt ist und zum Theil in der Flüssigkeit erstarrt, und die andere farblos ist, die in Blättern abgeschieden wird, aber von zugleich gefällter rother Substanz roth gefärbt ist. Legt man die letztere auf Fließpapier, so wird davon die rothe Substanz, welche halbflüssig ist und einen rettigartigen Geruch besitzt, eingesogen, während die Krystalle zuletzt farblos darauf zurückbleiben. Diese Krystalle besitzen einen brennenden Geschmack, sind aber geruchlos, schmelzen bei $+112^{\circ},5$ zu einem ölartigen Liquidum, und sublimiren sich einige Grade darüber unverändert. Sie sind unlöslich in Wasser und schwachem Spiritus, lösen sich in der Wärme aber in Alkohol und Aether auf, und krystallisiren daraus in durchscheinenden, perlmutterglänzenden, vierreihigen Tafeln. Sie verbinden sich mit Alkalien zu gelben, in Alkohol unlöslichen, krystallinischen

Salzen. Auch Jod scheint auf das destillirte Wasser zu wirken, und rothe, ölähnliche Tropfen zu bilden, die sich auf der inneren Seite des Glases absetzen.

Salpetersäure verwandelt das Oel, unter Entwicklung von Stickoxydgas, in eine dunkelgelbe, feste krystallinische, nicht saure Masse, die geruchlos ist und einen schwachen, hinterher scharfen Geschmack besitzt. Sie ist schmelzbar und kann sublimirt werden, wobei sich jedoch etwas davon zersetzt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung ertheilt der Haut eine beständige gelbe Farbe, und setzt beim Verdunsten feine, durchscheinende, goldgelbe Prismen ab. Von Ammoniak wird sie mit blutrother Farbe aufgelöst, und diese Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine dunkelgelbe Ammoniak-Verbindung. Mit Kali und Natron vereinigt sie sich zu krystallinischen, saffrangelben Salzen, die beim Anzünden verpuffen. Durch einen Ueberschuß von Salpetersäure kann die in Rede stehende krystallinische Substanz in eine gelbe, dicke, fließende, sehr bittere Masse von anderen Eigenschaften verwandelt werden. Oxalsäure bildet sich dabei nicht.

Pagenstecher hat dieses Oel zu weiterer Untersuchung Löwig *) mitgetheilt, welcher dabei in Betreff seiner Zusammensetzung und Verbindungsverhältnisse zu recht merkwürdigen Resultaten gekommen ist, der Hauptsache nach darin bestehend, daß dieses Oel die Verbindung eines zusammengesetzten Salzbilders, nämlich $C^{12}H^{10}O^4$, mit einem Doppelatom Wasserstoff sei, das sowohl durch Metalle, als auch durch einfache Salzbilder ersetzt wer-

*) Poggend. Annal. XXXVI. 383.

den könne. Nach Anführung der Thatsachen, werde ich auf diese Ansicht zurückkommen. Diesen Salz-
bilder nennt er Spiroyl, zusammengezogen aus
Spiraeoyl.

Das Oel von Spiraea, d. i. der Spiroylwasser-
stoff, ist schwerer als Wasser, hellgelb, wenig in
Wasser löslich, in Alkohol und Aether leicht lös-
lich, entzündlich und mit leuchtender Flamme ver-
brennlich; seine Dämpfe färben das Lackmuspapier
anfänglich grün (vermuthlich wegen des gelben Oels,
was sich auf dem Blau verdichtet), und bleichen es
hierauf. Von der Lösung des Oels in Wasser wird
das Lackmus zuerst geröthet und dann gebleicht.
Es erstarrt bei -20° , und kocht bei $+85^{\circ}$. Von
der Luft, oder von Sauerstoffgas, wird es weder
feucht noch trocken verändert. Concentrirte Schwe-
felsäure verwandelt es in eine kohlige Masse. Con-
centrirte rauchende Salpetersäure verwandelt es in
eine gelbe, butterartige, bittere und sehr flüchtige
Masse. Eine weniger concentrirte Salpetersäure ver-
wandelt es in eine eigenthümliche Säure, wovon
weiter unten die Rede sein wird. Kalium wirkt in
der Kälte nicht darauf; ist das Oel aber wasserhal-
tig, so entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas,
bis das Wasser zersetzt ist. In der Wärme ent-
wickelt das Kalium aber aus dem Oele mit Heftig-
keit Wasserstoffgas, wobei sich die Masse so er-
hitzt, daß sie bei gehörigem Abschlusse der Luft
in Glühen gerathen kann, und dabei entsteht wei-
ter nichts, als Wasserstoffgas und eine Verbindung
des Salz-
bilders mit Kalium, ein in Wasser lösli-
ches Salz, woraus Säuren das Oel unverändert ab-
scheiden.

Er analysirte sowohl das Oel für sich, als auch
seine Verbindung mit Kupfer. Das Oel gab:

Koh-

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	66,17	12	66,92
Wasserstoff	5,55	12	5,35
Sauerstoff	28,28	4	27,73

Das Kupfersalz gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,48	12	51,71
Wasserstoff	3,44	10	3,51
Sauerstoff	22,20	4	22,51
Kupfer	22,28	1	22,27

Aus diesen Versuchen schließt er nun, daß das Spiroyl in dem Oele mit Wasserstoff, und in diesem Salze mit Kupferoxyd verbunden sei. Er fügt hinzu: *Der schlagendste Beweis, daß das Oel eine Wasserstoffsäure sei, ist der, daß Kalium bei gelinder Erhitzung daraus Wasserstoffgas entwickelt und sich damit in Spiroylkalium verwandelt, woraus Salzsäure das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abscheidet.* Inzwischen ist es klar, daß dieses gar kein Beweis ist, und daß, wäre es ein Beweis, dies eben so gut für alle wasserhaltige Säuren gelten müßte, da es bekannt ist, daß sie alle als Verbindungen eines zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Salzbilders mit Wasserstoff betrachtet werden können. Dasselbe, was mit dem Oele der Spiraea durch Kalium geschieht, geschieht auch mit concentrirter Phosphorsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. Aber wir werden weiter unten andere Gründe finden, vermöge deren Löwig's Ansicht nicht sogleich zu verwerfen ist. Hier mag es genügen, daß $C^{12}H^{10}O^3 + H$ und $C^{12}H^{10}O^3 + Cu$ allen Anforderungen der Theorie gleich gut entsprechen.

Die Salze, welche das Oel mit Basen hervor-

bringt, hat Löwig beschrieben. Sie sind fast alle gelb gefärbt. Das Kalisalz wird durch Vereinigung einer Lösung des Oels im Wasser mit Kali erhalten; es krystallisirt in kleinen, strohgelben Prismen, kann in verschlossenen Gefäßen lange verwahrt werden, an der Luft zieht es aber Feuchtigkeit an, schwärzt sich, und nimmt den Geruch von Rosenöl an, während die Base kohlensauer wird. Im Wasser ist es sehr schwer löslich. Das Natronsaltz verhält sich eben so. Das Ammoniaksaltz ist geschmacklos, riecht schwach nach Rosen und ist im Wasser schwer löslich. Spiritus löst es in größerer Menge; aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung krystallisirt es in feinen, gelben, durchscheinenden, zusammengewebten Nadeln. Es erträgt $+100^{\circ}$ ohne Veränderung, schmilzt bei $+115^{\circ}$, und sublimirt sich bei etwas höherer Temperatur unverändert. Am besten wird es von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, besonders in der Wärme. Im feuchten Zustande wird es, auch in verschlossenem Gefäße, schwarz, und riecht auf einmal nach Ammoniak und Rosenöl. Mit den alkalischen Erden bildet es gelbe, höchst schwerlösliche Salze, besonders mit der Talkerde. Die Metallsalze sind im Allgemeinen unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung gefällt, wiewohl einige auch durch unmittelbare Berührung des Oxyds mit Oel und Wasser ziemlich leicht hervorgebracht werden.

Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur langsam über das Oel geleitet, verwandelt dasselbe in eine weißse, krystallinische Masse, unter Entwicklung von Salzsäuregas. Dieser krystallinische Körper hat einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, ist leicht schmelzbar, flüchtig und kann sublimirt werden, wiewohl er dabei leicht eine Zersetzung erleidet. Mit

Wasser kann er überdestillirt werden. An der Luft verändert er sich nicht. Von Alkohol und Aether, aber nicht von Wasser, wird er aufgelöst. Mit Salzbasen scheint er Verbindungen einzugehen. Sie sind gelb, schwerlöslich, und färben Eisenoxysalze schwarzblau. Säuren scheiden die Chlorverbindung wieder ab. — Mit Kalium detonirt sie, dabei scheidet sich Kohle ab, während sich eine Portion von der unzersetzten Verbindung mit der Base verbindet. Wie diese Verbindungen zu betrachten sind, ist nicht ausgemittelt.

Mit Brom vereinigt sich das Oel auf gleiche Weise, unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Die Verbindung ist krystallinisch, grauweiß, und besitzt die Eigenschaften der Chlorverbindung, aber sie ist schwerer schmelzbar, und ihre Verbindung mit Alkalien schwerer auflöslich.

Jod vereinigt sich mit dem Oel ohne wechselseitige Zersetzung; die Chlorverbindung aber gibt das Jodspiroyl, wenn sie mit Jodkalium destillirt wird. Dieses ist fest, dunkelbraun, leicht schmelzbar, und hat die Eigenschaften der beiden anderen.

Die Chlor- und die Brom-Verbindung bestanden nach der Analyse aus:

	Chlorspiroyl.	At.	Berechn.	Bromspiroyl.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	49,83	12	50,38	38,72	12	38,80
Wasserstoff	3,35	10	3,42	2,72	10	2,62
Sauerstoff	23,77	4	19,36	18,51	4	17,10
Chlor	26,84	2	26,24	Brom 40,00	2	41,48

Es ist also klar, dafs, wenn anders diese Analysen zuverlässig sind, diese Verbindungen vorgestellt werden können durch $C^{12}H^{10}O^4 + Cl$ und $C^{12}H^{10}O^4 + Br$. Nach dem, was wir bis jetzt wissen, findet etwas Aehnliches bei der Vereini-

gung der wasserhaltigen Säuren mit Salzbasen *) nicht statt, so daß dieser Umstand die Ansicht Löwig's über die Natur des Oels von *Spiraea* rechtfertigen kann. Es ist klar, daß es von großem Gewicht wäre, diese Verhältnisse näher auszumitteln; aber dieses läßt sich nicht mit vorgefaßten theoretischen Ansichten ausführen. Ein Factum, welches, bei all' der Stütze, welche die nun angeführten Analysen der Theorie zu geben scheinen, doch die Wahrheit der letzteren bedeutend in Zweifel stellen, ist folgendes, welches aber noch so neu ist, daß mir das Nähere davon noch unbekannt geblieben ist. Peligot behandelte nämlich benzoësaures Silberoxyd mit wasserfreiem Brom, und erhielt einerseits Bromsilber, und andererseits einen krystallinischen, mit Basen verbindbaren Körper, welcher aus 1 Atom Benzoësäure, 1 Atom Sauerstoff und einem Doppel-Atom Brom $= C^{12}H^{10}O^4 + Br$ bestand. Man braucht diese Formeln bloß mit einander zu vergleichen, um ihre vollkommene Analogie, so wie die Möglichkeit der Verbindung einer wasserfreien Säure mit unterchloriger oder unterbromiger Säure einzusehen. Wie man diese auch betrachten mag, so ist es doch klar, daß die von Löwig beschriebenen Verbindungen mit Chlor und Brom sich zu einer wasserhaltigen Säure $= C^{12}H^{10}O^3 + H$ verhalten, wie sich der von Peligot entdeckte Körper zur wasserhaltigen Benzoësäure verhält, und damit fällt die Theorie vom Spiroyl und dem Spiroylwasserstoff zu der zweifachen, gewöhnlichen Ansicht von den wasserhaltigen Säuren zurück.

*) Hierbei kann indessen erinnert werden, daß Dumas's Chloroxalsäure eine solche Verbindung sei, in welcher jedoch ein Atom Sauerstoff fehlt, um völlig die Analogie zu geben.

Wird das Oel von *Spiraea* mit einer nicht zu concentrirten Salpetersäure, die nicht im Ueberschuß angewandt wird, behandelt, so entwickelt sich Stickoxydgas, während das Oel zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Im wasserfreien und geschmolzenen Zustande ist diese Masse bläsigelb. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und wird tiefgelb. Sie hat keinen Geruch, schmeckt anfänglich nicht, hinterher aber sehr scharf, schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten. Bei der Sublimation wird sie theilweise zersetzt. In Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber auf in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt sie in gelben, durchscheinenden Prismen. Die Lösung färbt die Haut und Nägel gelb, und röthet nicht das Lackmuspapier. Diesen Körper nennt er Spiroylsäure. Mit den Alkalien gibt er gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, die beim Erhitzen verpuffen.

Durch die Analyse fand er diese Säure zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,18	12	51,58
Wasserstoff	3,43	10	3,50
Sauerstoff	45,39	8	44,92

Bei diesem analytischen Resultat kann bemerkt werden: 1) daß die Atomzahlen bestimmt worden sind, ohne daß ein Versuch zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Säure angegeben ist, der einzige Weg, der mit einiger Sicherheit zur Ermittlung jener Zahlen führt; 2) daß die Verpuffung der Salze einen Gehalt von Salpetersäure in dieser Säure anzeigt, da organische Verbindungen gewöhnlich nicht verpuffen, wenn sie auch mehr Sauerstoff,

als diese, enthalten; auch hat Löwig nicht angeführt, ob er sich zu überzeugen gesucht habe, daß der Verlust nicht zum Theil auch in Stickstoff bestanden habe, sondern er hat geradeweg Alles für Sauerstoff genommen. In diesem Umstande liegt eine Art Caveat vor allzu großem Zutrauen in die in dieser Arbeit angeführten Analysen, welche vielleicht nicht alle durch die Untersuchungen Anderer bestätigt werden dürften.

Bittermandel-
wasser.

Geiger *) hat die vortheilhaftesten Bedingungen für die Destillation eines wirksamen Bittermandelwassers untersucht. Die französischen Chemiker schreiben vor, aus den Mandeln vorher das fette Oel auszupressen, und hierauf den Kuchen mit heißem Wasser zu übergießen, bevor die Destillation vorgenommen wird. Die Preussische Pharmacopoe verlangt, sich ungeprefster Mandeln zu bedienen, diese mit kaltem Wasser zu mischen und 12 Stunden lang damit zu maceriren; das Wasser soll ausserdem vor der Destillation mit $\frac{1}{10}$ Alkohol vermischt werden. Bei Vergleichung dieser Methoden fand er, daß eine Masse von nicht geprefsten Mandeln, abgesehen vom Verlust des fetten Oels, eine weit größere Neigung hat, bei der Destillation überzusteigen, und daß sie nicht mehr Product gibt, als die, woraus vorher das Oel ausgeprefst worden war; der Zusatz von heißem Wasser ist nicht vortheilhaft, wenn die Destillation sogleich vorgenommen wird, und die Zumischung von Alkohol schadet dadurch dem Resultat, daß das Destillat die Neigung erhält, sich zu säuern. Nach Geiger muß man sich geprefster Mandeln bedienen, diese mit kaltem Wasser mischen, und dieses wenigstens 12

*) Annal. der Pharm. XIII. 195.

Stunden darauf einwirken lassen, bevor die Destillation geschieht, welche man am besten in einer zinnernen Blase vornimmt, die in einem Bad von einer Chlorcalciumlösung von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. eingesetzt ist, und diese im Kochen erhalten, während man das daraus abdunstende Wasser durch einen regulirten Wasserstrahl, den man auf den Boden des Bades führt, ersetzt; oder sie durch öfteres Zutrischen von Wasser in ihrem Niveau erhält. Dadurch wird die Masse nicht so heiss, dass sie überstiegen oder anbrennen kann.

Ueber die in dem überdestillirten Wasser enthaltenen Substanzen sind mehrere Untersuchungen angestellt worden. Salpetersaures Silberoxyd fällt bekanntlich daraus nicht sogleich Cyansilber, sondern es bildet sich dieses nur langsam, woraus hervorzugehen scheint, dass das Cyan nicht als Cyanwasserstoffsäure darin enthalten ist, welche sogleich Cyansilber fällt. Es gibt jedoch eine Art, dieses sogleich fallen zu können, wenn man nämlich das Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, und hierauf mit Salpetersäure mischt, bis die Flüssigkeit sauer geworden. Dann fällt der ganze Cyan-gehalt als Cyansilber nieder.

Winckler *) hat das Bittermandelwasser untersucht und es mit Aqua Laurocerasi verglichen. Er fand, dass bei der Destillation des Bittermandelwassers gerade beim anfangenden Kochen der Flüssigkeit eine grosse Menge Gas fortging, welches in Wasser geleitet, hiervon in grosser Menge eingesogen wurde. Diese Gasentwicklung dauerte 10 bis 12 Minuten. Das mit dem Gas imprägnirte Wasser roch und schmeckte stark nach Bittermandel-

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 289.

wasser, und liefs Cyansilber fallen, als es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wurde. Als dieses Wasser mit Kochsalz gesättigt und darauf mit Aether geschüttelt wurde, so nahm dieser die darin aufgenommene gasförmige Substanz auf, welche, nach Abdunstung des Aethers, als ein gelblicher, ölarthiger Körper zurückblieb, der sich in der Luft allmählig rothbraun färbte, und in allen Eigenschaften sich mit dem Cyanbenzoyl übereinstimmend zeigte. Hieraus schließt Winckler, daß das Bittermandelöl ein Gemisch von Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff sei.

Ein Theil des Bittermandelwassers wurde mit Salzsäure vermischt und verdunstet; hierbei hinterblieb ein Rückstand, der aus einem Bittermandelöl, welches sich an der Luft nicht in Benzoëssäure verwandelte, Salmiak, Benzamid und einer Säure, die Winckler Mandelsäure nennt, bestand.

Ein andrer Theil des Bittermandelwassers wurde mit Kochsalz gesättigt und dann mit Aether behandelt; es trat an diesen das darin befindliche Bittermandelöl ab, welches nach Abdunstung des Aethers im Wasserbade zurückblieb.

Aqua Laurocerasi ist im Allgemeinen schwächer, als Bittermandelwasser, es enthält aber dieselben Körper, wie dieses. Wie darin das Bittermandelöl entsteht, ist schwer zu sagen; da die Blätter von *Prunus Laurocerasus* kein Amygdalin enthalten, so will es scheinen, als habe seine Bildung einen andern Grund, wie in den bitteren Mandeln.

Zeller *) hat die Substanz untersucht, die sich aus destillirtem Bittermandelwasser absetzt. Das übergelassene Wasser ist nämlich stark opalisirend,

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, I. 35.

und setzt nach 2 oder 3 Tagen gelbe Flocken ab die sich nach einer Woche vermehrt und ein pulverförmiges Ansehn angenommen haben. Das Wasser fährt noch einige Monate fort, die Menge des Absatzes zu vermehren, aber in immer abnehmender Menge. Aus 1 Pfund Wasser erhält man gewöhnlich 1 bis 3 Gran, selten 4 Gran, und am gewöhnlichsten 2 Gran von der abgesetzten Substanz. Diese ist mehr oder weniger dunkelgelb, oft in's Rothe sich ziehend, weich, voluminös, leicht, nicht krystallinisch, oft pulverförmig, und dann schwerer. Sie riecht nach bitteren Mandeln, und kann nach dem Trocknen in der Luft zu Pulver zerrieben werden. Beim Schmelzen verliert sie 30 bis 40 Procent an Gewicht, und gibt eine weiche, zähe, mit einem Pulver untermischte, harzartige Masse. Wasserfreier Alkohol zerlegt sie in 2 Substanzen, nämlich in eine unlösliche, beinahe weisse, pulverförmige, und in eine rothgelbe, riechende, darin leichtlösliche Substanz. Der Alkohol löst $\frac{1}{3}$ ungelöst, Aether ungefähr $\frac{1}{4}$. Aus der Auflösung in Aether setzen sich beim freiwilligen Abdunsten kleine Krystallkörner ab, welche von derselben Art sind, wie das, was Aether ungelöst löst. Darauf hinterläßt sie ein weiches Harz von angenehmem Bittermandel-Geruch. Was diese Substanzen eigentlich sind, hat Zeller nicht zu bestimmen versucht. Er zeigte nur, daß eine solche basische Substanz, wie das Dru-pacin (Jahresb. 1834, p. 274.), mit Säuren nicht daraus ausgezogen werden konnte.

Laurent *) hat eine harzähnliche Masse untersucht, welche sich bei der Rectification des Bittermandelöls in dem Recipienten angesammelt fand, Benzimid.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 397., LX. 215.

als Brunnenwasser anstatt Flußwasser angewandt worden war. Diese Masse enthielt drei verschiedene Substanzen, wovon die eine ein vorher nicht bekannter Körper ist. Dieser hinterblieb, als jene Masse mit ein wenig Alkohol gekocht wurde, welcher Bittermandelöl auflöste und Benzoin (d. i. der krystallinische Körper, in welchen sich das Bittermandelöl durch den katalytischen Einfluß von kautischem Kali verwandelt). Das Ungelöste kann in einer größeren Portion kochenden Alkohols aufgelöst werden, woraus es beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt, die aus microscopischen Krystallnadeln bestehen. Diesen Körper nennt Laurent Benzimid.

Das Benzimid ist weifs, geruchlos, sehr leicht, perlmutterglänzend, krystallinisch, unlöslich in Wasser, und sowohl in kochendem Alkohol, als auch in kochendem Aether schwer löslich. Holzalkohol löst etwas mehr davon auf. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar und sublimirbar. Geschmolzen erstarrt es bei $+167^{\circ}$ zu einer aus kleinen, strahlig krystallisirenden Warzen bestehenden Masse. Es kann entzündet werden, und brennt mit einer rothen, rufsenden Flamme und Hinterlassung einer schwarzbraunen Masse. In warmer concentrirter Salpetersäure ist es ohne alle Zersetzung auflöslich, und fällt sowohl durch Ammoniak, als auch durch Wasser daraus wieder nieder. Setzt man aber zu dem Gemisch von Benzimid und Salpetersäure ein wenig Alkohol, so entwickeln sich daraus beim Erwärmen rothe Dämpfe, und nach einigen Augenblicken sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit benzoësaurer Weinäther (Benzoëäther) als ein farbloser, ölähnlicher Körper, gebildet durch die Verwandlung des Benzimids in Benzoësäure, und

durch den Einfluß der Salpetersäure auf den Alkohol. In der Salpetersäure ist zugleich salpetersaures Ammoniak gebildet.

Das Benzimid wird von kalter rauchender Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe aufgelöst; war das Benzimid nicht völlig wasserfrei, so wird die Lösung, je nach dem ungleichen Gehalt von Feuchtigkeit, tief smaragd-grün oder gelb. Mit wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man eine schön grüne Auflösung, die beim Erhitzen erst gelb und dann schwarz wird, worauf sich daraus Benzoëssäure sublimirt. Von Salzsäure wird es beim Kochen aufgelöst, worauf es daraus weder durch Ammoniak, noch durch Wasser gefällt werden kann. Kalihydrat allein greift es nicht an, kommt aber zu dem festen Kalihydrat, womit es zusammengeschmolzen ist, ein wenig Alkohol, so bildet sich benzoëssaures Kali. Das Benzimid ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,86	14	74,99
Wasserstoff	4,80	11	4,80
Stickstoff	7,00	1	6,19
Sauerstoff	13,20	2	14,02

Diese Zusammensetzung repräsentirt Laurent mit $C^{14}H^{10}O^2 + NH$, d. i. ein Atom Benzoyl, verbunden mit 1 Atom eines aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff zusammengesetzten Körpers. Dies gab die Veranlassung zu dem Namen, gebildet nach Benzamid, in welchem 1 Atom Benzoyl mit NH^2 verbunden ist. Laurent stellt sich also dabei eine Verbindung $= NH$ vor, die er Imid nennt. Das Atomgewicht ist dann $= 1427,03$. Legt man zu 2 Atomen Benzimid 4 Atome Wasser, wovon 2 verwendet werden, um das Benzoyl in Ben-

zoëssäure zu oxydiren und den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, und die anderen 2 gewöhnlich gebundene Wasser bilden, so erhält man 1 Atom zweifach-benzoësaures Ammoniak : $+ 2C^{14}H^{10}O^3 + 2H$. Künftige Versuche werden vielleicht ausweisen, in wie weit die Idee von einem solchen Imid auch von anderen Seiten bestätigt wird. — Nach den im Vorhergehenden erwähnten Versuchen von Zeller will es scheinen, als ob dieses Benzimid einen Theil von dem gelben Niederschlag aus, welcher sich gewöhnlich absetzt, Bittermandelwasser längere Zeit stehen gelassen und Laurent hat in der oben citirten letzten Handlung angegeben, daß das Benzimid gegen Ende einer jeden Destillation des Bittermandelöls übergehe, und sich sowohl aus dem Oel, als auch aus dem Wasser absetze, wenn man sie stehen läßt. Auch fand er, daß, wenn man bei der Rectification des Bittermandelöls die Vorlage damit absetzt, wenn der Kochpunkt auf $+180^\circ$ Grad ist, das dann Uebergehende cyankreier Benzimidserstoff ist.

Vermeintliche Isolirung des Benzoyls.

Laurent überzeugte sich, daß die dem Bittermandelöle vom Alkohol aufgenommene krystallisirte Substanz Benzoin war; die Analyse gab eine vollkommen übereinstimmende Zusammensetzung. Darauf versuchte er, dasselbe mit Aether zu behandeln, indem er über das geschmolzene Benzoin Chlorgas leitete. Dieses nahm daraus Cyankreierstoff auf, und verwandelte sich in Chlorkreierstoffsäure, ohne daß sich davon etwas mit dem geschmolzenen Masse vereinigte, die in Alkohol gelöst und umkrystallisirt wurde. Sie hatte einen schwachen Stich ins Gelbe, welcher ihr nicht angehört, war geruch- und geschmacklos.

löslich in Wasser, aber leicht auflöslich in Alkohol und Aether, woraus sie in regelmäßigen, sechsseitigen, mit drei fünfkantigen Flächen zugespitzten Prismen auskrystallisirte; diese hatten einen glasartigen Bruch, und erregten beim Kauen ein Gefühl, wie Schwefel; einige von diesen Krystallen waren inwendig hohl, und bildeten ein sechsseitiges Rohr, dessen innere Flächen den äußeren entsprachen. Dieser Körper kann geschmolzen werden, und erstarrt dann zwischen $+90^{\circ}$ und $+92^{\circ}$ zu einer faserigen Masse. Er ist ohne Zersetzung sublimirbar, kann entzündet werden, und verbrennt mit rother, rufsender Flamme, ohne Rückstand.

Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf, Wasser fällt ihn aber daraus unverändert wieder aus. Salpetersäure löst ihn beim Kochen nicht auf, sondern er schmilzt nur zu einem Tropfen, der sich bei der gewöhnlichen Erstarrungs-Temperatur lange flüssig erhält, dann aber auf einmal queerdurch krystallisirt, wie das öfters mit Schwefel und Phosphor statt findet. Mit Kalium zusammengeschmolzen, erleidet er anfänglich wenig Veränderung, beim stärkeren Erhitzen entsteht aber eine Feuererscheinung, dabei entwickeln sich violette Dämpfe, und Kohle wird abgeschieden. Kalihydrat im Wasser greift ihn nicht an, die Lösung desselben in Alkohol aber nimmt ihn mit schön blauer Farbe auf, welche durch fortgesetztes Kochen aber wieder verschwindet. Wird diese Lösung zur Trockne verdunstet und mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuß übergossen, so wird die Masse mit einer schön karminrothen Farbe aufgelöst. Wird dagegen die Säure mit ein wenig Wasser verdünnt, so verschwindet die Farbe, und auf der Oberfläche schwimmt eine farblose, ölige Substanz, welche bald darauf krystallisirt. Und die-

ses ist der Körper, dessen Lösung in Schwefel die schöne rothe Farbe verursacht. Wird sich erhitzt, so wird er auch roth, hierauf und dann zersetzt. Weiter ist er nicht un- worden.

Laurent fand den mit Chlor aus Benzoyl erzeugten Körper folgendermaßen zusammengesetzt:

	Gefunden.		Atome.	B.
Kohlenstoff	80,43	80,79	14	
Wasserstoff	4,91	4,77	10	
Sauerstoff	15,66	14,44	2	

Dies ist ganz die Zusammensetzung des Benzoyls, in Folge dessen Laurent dieses dazu haben glaubt. Ein Beweis aber, daß damit nicht so verhält, liegt darin, daß Benzoyl mit Chlor zu Chlorbenzoyl verbindet, jenes dagegen bei dem Verlust seines Wasserstoffs sich ganz indifferent gegen Chlor verhält, gegen es schwerlich anders betrachtet werden kann als ein Körper, der sich zum Benzoyl verhält, wie das Benzol zum Benzoylwasserstoff. Laurent hat übrigens seine Vermuthung, daß es Benzoyl auf eine von Dumas gegebene Regel gestützt, nämlich, wenn Chlor einem organischen Körper Wasserstoff entzieht, ohne an dessen Stelle Sauerstoff, es nur chemisch gebundenes Wasser zu dessen Sauerstoff an seiner Stelle in die Verbindung eintrete. Wenn nun Benzoylwasser bei der Verwandlung in Benzol von $C^{14}H^{10}O$ in $C^{14}H^{10}O + H^2O$ überginge, so wäre das ganz deutlich; aber es ist weder Dumas, noch die angeführte Formel des Benzoyls etwas anderes zu halten, als für Vermuthung, die noch des Beweises bedürfen, und welche vi-

durch weitere Erfahrung widerlegt werden. Gestützt auf seine Vermuthung, daß dieser Körper Benzoyl sei, versuchte er sein Verhalten zu einer Lösung von Kalihydrat. Er stellte sich vor, daß dabei entweder Wasserstoffgas, oder auch Benzoylwasserstoff entwickelt werden würde, während sich Benzoësäure mit dem Kali vereinige. Aber er erhielt weder Wasserstoffgas noch Benzoylwasserstoff, wiewohl sich wirklich Benzoësäure und ein ölartiger Körper, welcher concentrirte Schwefelsäure rosenroth färbte, mit dem Kali verband. Bei dieser Gelegenheit scheint Laurent nicht daran gedacht zu haben, daß auch die Bestandtheile des Alkohols an diesem Resultate Theil genommen haben können.

Löwig *) hat das aus der Ahlkirsche (*Prunus Padus*) destillirte Oel analysirt, und gefunden, daß es blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff sei.

Oel aus der
Rinde von
Prunus Pa-
pus.

Senföl.

Hesse **) hat gefunden, daß, wenn Senf in einem Destillirapparate dem Durchgange von Wasserdämpfen ausgesetzt wird, derselbe kein flüchtiges Oel gibt, sondern sogar das Vermögen verliert, durch Vermischung und Destillation mit Wasser dasselbe zu liefern. Jedes Pfund Senf, besonders der schwarze, gibt dagegen 1 Drachme Oel, wenn er vorher zerstossen und 12 Stunden lang in kaltem Wasser macerirt wird. Schon nach der ersten halben Stunde fängt der Senfgeruch an ganz erkennbar zu werden. In dieser Beziehung verhält sich also der Senf ganz gleich den bitteren Mandeln.

Fauré d. Aelt. ***) hat dieselbe Erfahrung gemacht und sie weit vollständiger entwickelt, als

*) Poggend. Annal. XXXVI. 555.

**) Archiv der Pharm. XIV. 41.

***) Journ. der Pharm. XXI. 464.

Hesse. Er hat gezeigt, daß warmes Wasser $+50^{\circ}$ der Entwicklung des Senföls noch schadet. Der Senf erträgt sogar $+75^{\circ}$, obdeutend von dem Vermögen, flüchtiges Oel fern, zu verlieren. Aber bei $+95^{\circ}$ hat er immer verloren. Er macht dabei aufmerksam die Nothwendigkeit, zu Senfteig und Fußbäder anzuwendenden Senf einige Zeit vorher mit Wasser anzurühren, um alle davon zu erwartende Wirkung zu erhalten. Fauré erklärt, daß die Wirkung der Wärme auf der Coagulirung des Eiweißes beruhe, und führt zum Beweise einige Versuche an. Inzwischen ist diese schon durch Versuche über die Temperatur widerlegt, indem Eiweiß unter $+75^{\circ}$ coagulirt, durch welche Temperatur die Bildung des Oels nicht zerstört wird. Er hat gezeigt, daß Chlor, Säuren, Alkalien, verschiedene Metallsalze, Galläpfelinfusion, Alkohol mit einem Worte, alle die Substanzen, welche Eiweiß coaguliren, die Bildung des Oels verhindern. Jedoch fand er, daß Senf, der mit einer gleichen Menge Galläpfelpulvers vermischt war, noch Senfölgab, dessen Entwicklung erst auf den Zusatz einer doppelten Gewichtsmenge Galläpfelpulver aufhört. Gleichwohl enthält ein gleiches Gewicht von Galläpfelpulver schon mehr Gerbsäure, als zur Verbindung mit dem Eiweiß nöthig wäre. Aether, welcher das Eiweiß coagulirt, hindert die Bildung des Oels nicht, welchen Umstand er auf die Weiröthigkeit erklärt, daß, wiewohl der Aether das Eiweiß in einen gelatinösen Zustand versetze, diese gallertartige Masse doch nach dem Verdunsten des Aethers in kaltem Wasser wieder löslich sei. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Nichtbildung des Oels a

etwas Anderem beruht, woran der Zustand des Eiweißes wenig Theil hat.

Aschoff *) hat einige Untersuchungen mit der krystallisirten Substanz angestellt, welche aus Senföl mit kaustischem Ammoniak erhalten wird, und dabei einige Beiträge zu Dumas's und Pelouze's Versuchen (Jahresb. 1835, p. 298.) geliefert. Diese Chemiker haben nämlich angegeben, daß die Lösung dieser Substanz in Wasser durch kein Reagens gefällt werde. Aschoff aber fand, daß sowohl Jod wie Brom daraus eine im Wasser nicht lösliche ölige Flüssigkeit abscheiden; daß etwas concentrirte Lösungen davon von salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Quecksilberoxyd, wenig von salpetersaurem Silberoxyd, aber mehr und mit gelbbrauner Farbe von Goldchlorid gefällt werden. Wird eine concentrirte Lösung des krystallinischen Körpers mit einer ebenfalls concentrirten Lösung des salpetersauren Silberoxyds vermischt, so entsteht ein käsiger, weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher allmählig braun wird, auch ohne Mitwirkung des Lichts. Der Niederschlag ist im Ueberschuß beider Fällungsmittel wieder auflöslich. Er ist ferner etwas in warmem Wasser auflöslich, wie auch in sehr verdünnter Salpetersäure, setzt sich aber beim Erkalten wieder ab. Wird der trockne Silberniederschlag erhitzt, so wird er mit einer Verglimmungs-Erscheinung zersetzt, wobei sich eine Menge Cyan entwickelt, welches nach Senföl riecht. Der Rückstand ist schwarz und unlöslich in Salpetersäure. Dieser Körper enthält Salpetersäure. Schwefelwasserstoff entwickelt daraus sowohl Salpetersäure, als auch Senföl, welches nach Aschoff seine ur-

*) Journ. für pract. Chemie, IV. 318.

sprünglichen Eigenschaften beibehält. Diese Verbindung verdiente gewiss näher untersucht zu werden.

Eine mit den vorhergehenden Angaben in Widerspruch stehende Erfahrung ist von Wittstock *) gemacht worden. Bei zwei Versuchen fand er, daß 20 Pfund Senfmehl 12 bis 13 Drachmen Oel gaben, wenn sie unmittelbar vor der Destillation mit Wasser angerührt worden waren. Ließ er das mit Wasser gemischte Senfmehl 13 Stunden vor der Destillation stehen, so erhielt er 12½ Drachmen Oel, und wenn es mit 20 Quart von dem mit dem Oel überdestillirten Wasser angerührt wurde, so erhielt er bis zu 18½ Drachmen Oel, was davon herrührte, daß 20 Quart Senfwasser, für sich destillirt, 5 Drachmen Oel gaben. Wurden 8 Pfund Senfmehl mit 12 Pfund Wasser angerührt, und damit die Destillation in der Art angestellt, daß in die Flüssigkeit der Retorte Wasserdämpfe eingeleitet, und damit fortgefahren wurde, bis 5 Pfund eines milchigen Wassers übergegangen waren, so erhielt er aus dem geklärten Wasser 8 Drachmen Oel, und das Wasser hielt noch 72 Gran Oel aufgelöst zurück, was also 69 Gran auf 1 Pfund beträgt.

Fermentol.

Büchner **) hat unsere Kenntnisse über die Bildung der flüchtigen, riechenden Oele, durch Einwirkung von Wasser- auf Pflanzenstoffe, bereichert, durch Entdeckung einer neuen Substanz, die durch Maceration von *Gentiana Centaureum* gebildet wird. Wird diese Pflanze 24 Stunden lang mit Wasser digerirt und dann destillirt, so erhält man ein riechendes Wasser, woraus man durch eine Concentrations-Destillation ein flüchtiges Oel erhalten kann, wel-

*) Pharmaceut. Centralblatt, 1836, I. 10.

**) Buchner's Repert. 2te Reihe, III. 299.

ches er Fermentol (von fermentare und Oleum) genannt hat, und welches einen sehr starken, aber mehr widrigen als angenehmen Geruch besitzt. Die Eigenschaften desselben sind nicht näher bestimmt worden. Es reducirt verschiedene leicht reducirbare Metalloxyde. Bei meinem Aufenthalte zu Mainz, im vergangenen Sommer, hatte Herr Büchner, welcher daselbst Apotheker ist, die Güte, mir eine kleine Probe dieses Oels zu schenken.

Anthon *) hat mehrere bisher angegebene Methoden geprüft, um die Verfälschung des Copaivabalsams mit fetten Oelen zu entdecken. Von diesen hat er die Behandlung mit kaustischem Kali am entscheidendsten gefunden. Man löst 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser, und kocht gleiche Gewichtstheile dieser Kalilauge und Balsam einige Stunden lang. Nach Abkühlung und Ruhe scheidet sich das reine Harzkali des Balsams klar von der überschüssigen Lauge ab, so dafs es klar obenauf schwimmt. Enthielt dagegen der Balsam ein fettes Oel, welches sich verseift, so ist die Lauge trübe, und eine dritte Lage von margarinsaurem und ölsaurem Kali hat sich zwischen die Lauge und das Harzkali gelagert, deren Dicke nach dem Oelgehalt variirt; aber sie ist noch in einzelnen Seifeflocken auf dem Boden in der Lauge sichtbar, wenn das Oel auch nur $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Balsams betrug.

Harze.
Copaivabalsam.

Im vorigen Jahresb. erwähnte ich H. Rose's interessante Versuche über die Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität verschiedener Harze, welche in sofern zu einem fehlerhaften Resultate führten, dafs Rose, im Vertrauen auf Blanchett's und Sell's Analysen dieser Harze (Jahresb. 1835,

Harz von
Tannen und
Fichten.

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 330.

p. 303.), womit seine eigne Analyse nicht vollkommen übereinstimmte, es als entschieden betrachtete, daß die aus jenen Analysen abgeleitete Formel, zufolge welcher diese Harze Oxyde des Terpentins wären, richtig sei; woraus dann wieder folgen mußte, daß sie mit dem Camphor eine gleiche procentische Zusammensetzung hätten. Daß es sich jedoch damit nicht so verhalte, hat Hermann Trommsdorff*) darzulegen gesucht durch eine Analyse des krystallisirten Harzes von Tannen und Fichten (Unverdorben's Sylvinssäure), die dann wieder eine erneuerte des nicht krystallisirten Harzes (Unverdorben's Pininsäure) von Seiten Liebig's**) veranlafte. Ich werde hier die Resultate von Trommsdorff's, Rose's und Liebig's Analysen anführen.

	Sylvinsäure.		Pininsäure.	At.	Berechnet.
	Tr.	R.	L.		
Kohlenstoff	79,66	79,15	79,74	10	79,79
Wasserstoff	9,82	9,93	9,82	15	9,77
Sauerstoff	10,52	10,92	10,44	1	10,44

Diese Versuche stimmen also darin mit einander überein, daß sie darlegen, daß diese Harze 1 Atom Wasserstoff weniger enthalten, als Blanchett's und Sell's Analyse ergeben hat, und daß, wenn sie auf Kosten der Luft aus Terpentinsöl gebildet werden, aus 1 Atom Terpentinsöl, = $C^{20}H^{32}$, 1 Atom Wasser und 1 Atom Harz entstehen, dessen richtige Formel nach dem, was ich im vorigen Jahresb. gezeigt habe, = $C^{20}H^{30}O^2$ zu sein scheint.

Harz aus
Arbol à brea.

Dumas***) hat ein krystallisirtes Harz, wel-

*) Archiv der Pharm. XIII. 169.

**) A. a. O. pag. 174.

***) Journ. de Chim. medic. 2de Serie, I. 309.

des Bonastre aus der Wurzel des Arbol à brea (l'arbre à brai) ausgezogen hatte, analysirt und aus 85,3 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 3,0 Sauerstoff = $C^{85}H^{11}O^3$ zusammengesetzt gefunden. In Betreff seiner Zusammensetzung stimmt es also mit Gallensteinfett (Cholesterin) überein.

Nees v. Esenbeck d. J. *) und Clamor-Gummi lacca. Marquart haben eine in den Handel gekommene schlechtere Sorte von Schellack (G. lacca in tabulis) untersucht, welche den Verdacht erregte, daß sie durch Ausziehen des G. lacca in granis (Körnerlack) erhalten worden war, nämlich durch Auflösen in Alkohol, der mit einer Säure versetzt worden sei, während es gewöhnlich durch Schmelzen erhalten wird. Im Ansehn glich diese schlechtere Sorte der besseren, war aber auf der Oberfläche etwas matter. Bei Vergleichung fanden sie in den verschiedenen Sorten:

	Falscher Schellack.	Körnerlack, durch Wasser von 5 Procent Coccusroth befreit.	Echter Schellack von hellerer Farbe.
Lackstoff	31	25	—
Alphaharz	29	39	41
Betaharz	31	43	52
	60	82	93
Wachs	9	3	7

Uebrigens fanden sie, daß die Substanzen, welche in den verschiedenen Sorten enthalten sind, von gleicher Beschaffenheit waren. Bei diesen Versuchen haben sie diese Bestandtheile des Gummilacks studirt, und einige ihrer Eigenschaften näher bestimmt; um jedoch nicht in zu kleine Details einzugehen, muß ich in Betreff derselben auf die Abhandlung verweisen.

*) Archiv der Pharm. XIII. 286.

Krystallisirte
Substanz aus
Guajac.

Landerer *) fand, bei der Bereitung *ctura guajaci* durch Maceration in der Sonne der Auspressung der Flüssigkeit, auf dem der Flasche abgesetzte Krystallgruppen von weissen Nadeln, die geruchlos waren, ab bitteren, scharfen und zugleich brennenden und matischen Geschmack besaßen. Sie waren sublimierbar und konnten verflüchtigt werden, wobei ein Theil sublimirt und viel zersetzt wurde. rötheten Lackmus, waren in Wasser, kaltem hol und Aether unlöslich, aber auflöslich in dem Alkohol, woraus sie beim Erkalten wieder delförmig auskrystallisirten. In kaustischen Al waren sie unlöslich, kaustisches Ammoniak löst beim Kochen etwas davon auf. Sowohl salp Säure wie Salpetersäure färbten sie grün, ohne aufzulösen. Dagegen hatte das in der Tinctur gelöste Harz die Eigenschaft verloren, durch Salpetersäure grün gefärbt zu werden. Salzsäure im Kochen etwas davon auf, was durch Alkali daraus ausgefällt werden konnte.

Caoutchouc.

Van Geuns **) gibt an, daß, wenn man Auflösung des Caoutchoucs noch so reinen und centrirten Aether anwende, 16 Unzen davon nicht mehr als 2 Drachmen Caoutchouc wirklich auflösten. Wenn man aber ein wenig Schwefelsäure (das Verhältniß ist nicht angegeben) zufügt, doch so, daß nicht zu viel hinzukomme, so wird Caoutchouc in Menge aufgelöst und durch Verdunstung des Aethers in einem zur Bildung von Röhren, Cathedern u. s. w. anwendbaren Zustande erhalten.

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 94.

**) A. a. O. pag. 392.

Ueber die Farbstoffe der Blumen sind von Clamor-Marquart *) Untersuchungen angestellt worden. Diese Untersuchungen enthalten eine Menge Thatsachen, die jedoch nicht mit hinreichender Bestimmtheit angegeben sind, um den Leser in den Stand zu setzen, sie mit Sicherheit zu beurtheilen; sie haben zum Zweck, eine einfache Theorie für die Färbung der Blumenkronen zu entwickeln, welche jedoch bei bestimmterer Kenntniß der Farbstoffe vielleicht nicht die Zuverlässigkeit hat; die ihr Verfasser vermuthet. Diese Vorstellung kann in Folgendem zusammengefaßt werden: Alle Kronenblätter sind beim ersten Anfange innerhalb des Körpers grün. Ihr grüner Farbstoff ist das allgemeine, gewöhnliche Blattgrün (Chlorophyll) der Pflanzen. Dieses Blattgrün erleidet dann beim Auswachsen Modificationen, wodurch es übergeht in ein oder zwei Farbstoffe, die einzigen, welche in den Kronenblättern enthalten sind, nämlich in einen blauen, welchen Marquart Anthokyan (von *άνθος*, Blume, und *κύανος*, blau) und einen gelben, den er Anthoxanthin (von *ξανθος*, gelb) nennt, die durch das Hinzukommen von Wasser oder dessen Bestandtheile in demselben Verhältnisse, wie sie in dem Wasser enthalten sind, in einander übergehen. Roth und Violett entsteht aus dem Blauen durch freie Säure, Schwarz oder Braun sind dieselben Farben, aber intensiver.

Farbstoffe.
Farbe der
Blumen.

In Betreff der Versuche über das Blattgrün, so wird dieser Farbstoff erhalten, z. B. aus Gräsern, wenn sie mit 84procentigem Alkohol mehrere Tage hindurch in einer Temperatur zwischen $+10^{\circ}$

*) Die Farben der Blüten. Eine chemisch-physiologische Abhandlung von Dr. L. Clamor-Marquart. Bonn, 1835.

und $+15^{\circ}$ infundirt werden. Der Alkohol färbt sich dann schön grün, während das Gras seine Farbe verliert. Die bei $+50^{\circ}$ verdunstete Tinctur hinterläßt einen grünen Rückstand, woraus Aether eine gelbe Farbe auszieht, mit Zurücklassung einer extensiblen Substanz. Der Rückstand, nach Verdunstung des Aethers, ist grün und wachsartig. Alkohol 84 Procent löst ihn nicht mehr vollständig auf, sondern färbt sich davon schön grün, und hinterläßt einen veränderten, pulverförmigen, dunkelgrünen Rückstand. Wasser, womit das Blattgitter gerührt wird, verändert dessen Farbe in Gelb, und viel aufzulösen. 30procentiger Spiritus löst es leicht auf mit gelber Farbe auf. Mit kaustischem Soda scheint es sich anfänglich nicht zu vereinigen, sondern es schwimmt während der Digestion auf der Flüssigkeit in einem aufgeweichten Zustande. Zusatz von Wasser löst es sich aber mit gelber Farbe und Hinterlassung einer wachsähnlichen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit einer intensiv blaugrünen Farbe; gießt man auf die Säure eine Schicht 40procentigen Alkohol, so mischen sie sich nicht, so färbt sich die Säure dunkel indigoblau, und eben so auch die Alkoholschicht. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. löst das Blattgitter mit einer schönen grünen Farbe und Zurücklassung eines weichen Fettes auf; aus der grünen Lösung kann das Blattgrün mit kohlensaurem Kali gefällt werden, es enthält aber dann chemisch gebundene Salzsäure, wiewohl es sich übrigens zu Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen wie reines Blattgrün verhält.

Um aus den Blumenblättern die darin enthaltenen Farbstoffe auszuziehen, werden sie mit 85procentigem Alkohol übergossen, und damit einige Ta-

hindurch bei einer Temperatur von $+15^{\circ}$ bis $+25^{\circ}$ an einer halb dunkelen Stelle stehen gelassen. Bisweilen ist wasserfreier Alkohol nöthig, um allen Farbstoff daraus zu erhalten. Von gelben Blumen sind die alkoholischen Lösungen gelb gefärbt, von rothen aber und violetten sind sie oft farblos, wiewohl durch Verdunstung des Alkohols die Farbe wiederkommt. Wird der Alkohol in gelinder Wärme abgedunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt ein Harz ungelöst zurück, welches von gelben Blumen den Farbstoff enthält; der Farbstoff aber von blauen und rothen Blumen wird von Wasser aufgelöst, und hinterbleibt nach dessen Verdunstung in Gestalt eines gefärbten Extracts. Die gelben Blumen hinterlassen ein gelbes Harz und ein beinahe farbloses Extract. Das Anthokyan ist eine blaue, violette oder rothe, extractähnliche Substanz, die sich in Wasser und 50- oder 60procentigem Alkohol auflöst, in Alkohol aber, Aether und flüchtigen und fetten Oelen unlöslich ist. Durch Auflösen in Wasser verliert es leicht seine Farbe, wiewohl es sie in trockenem Zustande behält. Durch verschiedene Säuren bekommt es eine verschiedene Nuance von Roth, und wird, wenn Zink in die Auflösung in Säuren gestellt wird, ganz entfärbt, erhält aber seine Farbe an der Luft wieder, wenn das Zink weggenommen wird. Von Basen wird es grün; selbst Bleizucker fällt es grün, indem es mit dem Bleioxyd sich verbindet. Das Anthoxanthin wird für einerlei Art gehalten, obschon das von einigen Blumen harzartig, unlöslich in Wasser und nur in Alkohol löslich ist; von andern Blumen aber ist es in Wasser löslich, und ein wenig in wasserfreiem Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit tief indigoblauer Farbe aufgelöst, woraus Mar-

quart schließt, daß es durch Verlust von Sauerstoff und Wasserstoff, welche in Gestalt von Wasser von der Säure aufgenommen werden, in Chlorophyll verwandelt werde, wiewohl er an einer andern Stelle angibt, daß, wenn Chlorophyll Wasser verliere, daraus Anthokyan entstehe. Inzwischen muß ich hinzufügen, daß die zur Stütze für diese Schlüsse angeführten Facta weit entfernt sind, überzeugende Kraft zu besitzen.

In einer späteren Abhandlung *) hat er einige Versuche über den Farbstoff in *Hypericum perforatum* mitgetheilt, dessen Farbstoff gewöhnlich für Roth erklärt wird, wiewohl die Blumen gelb sind. Er zog die Farbe aus den frischen Blumenblättern mit 85procentigem Alkohol aus. Als der Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt war, hatte er ein gelbes Harz abgesetzt, und der schwächere Spiritus stellte eine rothe Lösung vor, welche noch mehr von dem gelben Harze absetzte, wenn sie weiter verdunstet wurde, während sie eine rothe Lösung blieb. Das gelbe Harz besaß die Kennzeichen des Anthoxanthins, z. B. sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe aufzulösen, und der rothe Farbstoff die des Anthokyans. Das Harz aus den trocknen Blumen ist durch Einnischung von Anthokyan röthlich gefärbt, und kann durch Aether, welcher dieses auflöst, davon befreit werden. Von dieser Beschaffenheit betrachtet er das *Hypericum*-Roth von Büchner.

Farbstoffe
der Krapp-
wurzel.

Runge **) hat über die Krappwurzel und ihre Farbstoffe Versuche mitgetheilt, welche, wiewohl sie mehr technisches als theoretisches Interesse ha-

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, IV. 271.

**) Verhandl. des Vereins zur Beförder. des Gewerbßl. in Preußen, 1835, Heft II.

ben, doch richtiger aufgefaßte Ansichten über die Farbstoffe dieser Wurzel enthalten, als die Versuche irgend einer seiner Vorgänger. Runge fand, daß aus dieser Wurzel sieben verschiedene Farbstoffe abgeschieden werden können, wovon sechs gefärbt, aber nur drei zum Färben anwendbar sind. Diese sind:

1. **Krapppurpur.** Dieser wird erhalten, Krapppurpur. wenn man die Krappwurzel bei $+15^{\circ}$ bis $+20^{\circ}$ mit Wasser auslaugt, und hierauf die so gewaschene Masse mit einer starken Auflösung von Alaun auskocht. Auf $15\frac{1}{2}$ Pfund Krapp, der wohl ausgewaschen worden war, nimmt man 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser zur ersten Auskochung, und 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser zu den anderen Auskochungen. Das erste Mal kocht man eine Stunde lang, und die anderen Male $\frac{1}{2}$ Stunde. Beim Erkalten der siedend filtrirten Lösungen fällt eine rothbraune Substanz nieder, die abgeschieden wird, und aus der klaren rothen Alaunauflösung wird dann der Krapppurpur durch Schwefelsäure gefällt, wovon 3 Pfund mit 9 Pfund Wasser vorher verdünnt waren. Der Niederschlag ist erst nach einigen Tagen vollkommen abgeschieden. Sein Gewicht beträgt im trocknen Zustand ungefähr $1\frac{1}{2}$ Loth. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser gewaschen, und hierauf, um Thonerde daraus auszuziehen, mit Wasser, dem Salzsäure beigemischt ist, ausgekocht; sodann wird er mit Alkohol ausgezogen. Nach Abdestillation des Alkohols bis zu einem gewissen Grade setzt sich aus dem Rückstande beim freiwilligen Verdunsten der Krapppurpur als ein krystallinisches Pulver ab, welches wieder in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst wird, worauf es sich beim Erkalten daraus reiner und meisten-

theils als ein krystallinisches Pulver abscheidet, ist nun ein leichtes Pulver von schön pomeranther Farbe, und besitzt in diesem Zustande Eigenschaften: Er schmilzt beim Erhitzen in einem dunkelbraunen, zähen Liquidum, das bei stärkerem Erhitzen einen rothen Dampf gibt, theils als ein rother Anflug, theils als eine rothbraune Masse verdichtet. Hierbei wird er theilweise zersetzt, und der einmal sublimirte wird dieselbe Art theilweise zerstört, mit Zurücklassung von Kohle, ungefähr so, wie es der Fall mit Indigblau ist; das Sublimat enthält aber durchaus nichts Krystallinisches. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser löst er sich aber etwas mehr auf; die Lösung besitzt eine keusche Rosafarbe, und läßt beim Erkalten nicht trüben. Von Alkohol und Aether wird er mit pomeranzenrother Farbe aufgelöst. Wird die Lösung in Alkohol mit ein wenig Wasser vermischt, bis sie sich zu trüben anfängt, und dabei umgeschüttelt, so erhält die Flüssigkeit ein schillerndes Ansehn, was von einer Menge kleiner, seidenglänzender Krystalle herrührt, die sich abzuscheiden anfangen. Von Säuren nimmt er eine gelbe Farbe an; von verdünnten Säuren wird er beim Kochen aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wie in orangegefärbten Flocken ab. Von Alkalien wird er mit einer prächtig hochrothen Farbe aufgelöst. Der Krapppurpur hat zur Kalkerde eine so große Verwandtschaft, daß, wenn er mit einem Gemisch von Wasser und Kreide gekocht wird, er sich mit dieser vereinigt, so daß, wenn die Menge der Kreide hinreichend war, diese allen Krapppurpur aufgenommen hat. Der Krapppurpur ist ein anwendbarer Farbstoff, aber er ist nicht in dem sogenannten

Türkischroth enthalten, bei dem man ihn gerade zu entfernen sucht durch Zusatz von Kreide, die sich seiner bemächtigt.

2. Krapproth. Dieses ist vorzüglich in dem Krapproth. Niederschlage enthalten, der sich aus der kochend-heiß filtrirten Alaun-Auflösung absetzt, worin es jedoch mit Krapppurpur gemischt ist. Von diesem wird es auf die Weise getrennt, daß man die Masse zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, sie dann in wenig Alkohol auflöst, und zu dieser Auflösung eine starke Auflösung von Alaun setzt, womit man sie dann bis zum Kochen erhitzt. Diese nimmt den Krapppurpur auf, und läßt das Krapproth zurück, welches derselben Behandlung so oft unterworfen werden muß, als sich die Alaunauflösung noch färbt. Wenn dieses nicht mehr statt findet, wird das Krapproth in Aether aufgelöst, und diese Lösung verdunstet; so wird es als ein braungelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches folgende Eigenschaften besitzt: beim Erhitzen schmilzt es zu einer orangegefärbten Flüssigkeit, welche sich mit Hinterlassung von wenig Kohle in gelben Dämpfen verflüchtigt, die sich zu glänzenden orangegefärbten Nadeln verdichten, welche ohne Absatz von Kohle aufs Neue sublimirt werden können. In kochendem Wasser wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, von kaltem Wasser aber nur wenig. Aus der kochendheißen Lösung fällt es beim Erkalten in orangegelben Flocken nieder. Alkohol und Aether lösen es mit rothgelber Farbe auf, und lassen es nach dem Verdunsten als ein braungelbes krystallinisches Pulver zurück. Wasser bewirkt in der Lösung in Alkohol dasselbe Schillern, wie in der des Krapppurpurs. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit purpurrother, und kaustisches

Kali mit veilchenblauer Farbe auf. Kocht man mit einer gleichen Gewichtsmenge Kreide zusammen, so erhält man eine dunkel purpurrothe Lösung. Mit Kalkerdehydrat gibt es eine blaue Auflösung. Dieses Krapproth ist es, der eigentliche Farbstoff des türkischen Ro-

Krapporange.

3. Krapporange. Dieser Farbstoff dem Krapproth, von dem er sich hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet, wird es auf folgende Weise bereitet. Man nimmt ungemahlene Wurzeln, und wäscht die Oberfläche mit kaltem Wasser wohl ab. Dann legen sie 16 Stunden lang in 8 Theilen Wasser ungefähr $+15^{\circ}$ eingeweicht. Das erhaltene Infusum ist braun und wird durch Mousselin filtrirt. Hierauf wird die Wurzel noch einmal in Wasser eingeweicht, und das Infusum auf gleiche Weise filtrirt. In der durchgegangenen Flüssigkeit findet man das Krapporange in kleinen, schillernden KrySTALLBLÄTTCHEN, welche nach 4 bis 6 Stunden Ruhe abgeschieden und auf Filtrirpapier abgewaschen werden. Der Niederschlag wird getrocknet, in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Lösung kochend filtrirt, worauf es beim Erkalten niederfällt. Der Niederschlag wird dann auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Spiritus so lange gewaschen, bis die Probe davon sich in concentrirter Schwefelsäure rein gelber Farbe, ohne Einmischung von Roth, auflöst. Nach dem Trocknen hat es folgende Eigenschaften: Gelbes Pulver, schmilzt zu einem dunkelbraunen Liquidum, gibt einen gelben Dampf, verdichtet sich zu einer gelbbraunen Masse, die bei der Umsublimation Kohle absetzt. Es löst sich wenig in kochendem Wasser mit gelber Farbe, ein Theil des Aufgelösten scheidet sich aber beim E

kalten in orangegelben Flocken wieder ab. Kalter Alkohol löst wenig davon auf. Kochender Alkohol gibt eine hochgelbe Auflösung, woraus beim Erkalten der grösste Theil krystallinisch wieder niederfällt. Setzt man Wasser zu der Lösung in Alkohol, so entsteht darin dasselbe Schillern, wie bei den vorhergehenden Farbstoffen. Aether löst es leicht, und läßt es beim Verdunsten als ein hochgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Von kaustischem Kali wird es mit dunkeler Rosafarbe, und von Ammoniak mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Es hat, wie der Krapppurpur, die Neigung, sich mit Kreide zu verbinden. Es gibt weniger anwendbare Farben, als die vorhergehenden Farbstoffe.

4. Krappgelb. Dieses ist eine in Wasser lösliche, gelbe, extractähnliche Substanz, welche von Alkali roth wird. Runge scheidet es aus einer kalten Infusion des Krapps aus, indem er diese mit einem gleichen Volum Kalkwasser vermischt. Hierbei fällt eine dunkelrothe Kalkerdeverbindung nieder, welche neben den übrigen Farbstoffen das Krappgelb enthält. Diese Verbindung wird mit Essigsäure zersetzt, welche essigsäure Kalkerde und das Krappgelb auflöst, die übrigen Substanzen aber zurückläßt. Von diesen wird jedoch etwas mit aufgenommen, welches dann durch wollenes, mit Alaun gebeitztes Zeug ausgefällt wird. Wenn sich dieses nicht mehr färbt, wird die Lösung verdunstet. Dann löst man den Rückstand in Alkohol, mischt eine Lösung von Bleizucker in Spiritus hinzu, wodurch ein scharlachrother Niederschlag entsteht, welcher, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Lösung von Krappgelb liefert, die verdunstet wird. Es kann nicht mit Nutzen zum Färben angewandt werden. Runge hat versucht, die Resultate seiner Vorgänger

Krappgelb.

zu beurtheilen. Kuhlmann's Krapproth, aus einem Krappdecoct mit Schwefelsäure gefällt, enthält alle drei rothen Farbstoffe. Robiquet's Alizarin, durch Sublimation erhalten, ist wahrscheinlich ziemlich reines Krapproth. (Im Original findet sich Krapppurpur, was wohl ein Redactions- oder Druckfehler ist.) Es ist jedoch auch mit Krapppurpur vermischt, zumal er ebenfalls flüchtig ist, wiewohl er sich nicht in Krystallen sublimirt. Gauthier de Claubry's und Persoz's Farbstoffe des Krapps sind ebenfalls nur Gemische der nun angeführten Farbstoffe.

5. Krappbraun. Dieses bildet eine schwarzbraune, trockne Masse, die weder in Wasser noch Alkohol löslich ist. Die Darstellungsmethode ist nicht angegeben. Es taugt nicht zum Färben.

6. Krappsäure, eine nicht näher beschriebene farblose Säure, und

7. Rubiaceensäure, eine farblose Säure, welche durch Erhitzen mit Salzsäure in eine Substanz verwandelt wird, die die Salzsäure blau färbt. Zum Färben kann sie nicht dienen. Die näheren Angaben fehlen.

Alizarin.

Robiquet *) hat seine Methode beschrieben, aus dem Krapp reines Alizarin zu erhalten. Die Wurzel wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Alkohol extrahirt. Das Alkohol-Extract wird mit kleinen Mengen Aethers wiederholt behandelt, um daraus ein Fett auszuziehen. Dabei nimmt der Aether auch Farbstoff weg. Der Rückstand wird getrocknet und sublimirt in einem geräumigen Platintiegel mit Deckel, bei so vorsichtig geregelter Hitze, daß die Operation eine halbe Stunde dauert. Man läßt ihn dann langsam mit dem Ofen ab-

*) Journ. de Pharm. XXI. 387.

abkühlen, wodurch man oft eine Menge zolllanger Nadeln erhält, die mit der Vorsicht herausgenommen werden, daß keine Kohle hinzukommt. Aus der rückständigen Kohle kann man oft durch neue Erhitzung noch eine Portion schöner Krystalle abhalten. Das mit Kupferoxyd verbrannte Alizarin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,062	37	71,096
Wasserstoff	3,744	24	3,764
Sauerstoff	25,194	10	25,140

So lange jedoch diese Analyse nicht durch eine Sättigungs- und Capacität controlirt worden ist, kann die Richtigkeit dieser Atomzahlen nicht beurtheilt werden.

Orcin.

Robiquet*) hat die Veränderungen näher untersucht, welche das Orcin oder der Orcinzucker bei seiner Verwandlung in Orcin oder Flechtenroth durch die Einwirkung von Ammoniak erleidet, und hat gefunden, daß diese Veränderung keinesweges zu den katalytischen gehört, sondern daß das Ammoniak vermöge seiner Bestandtheile zur Bildung dieses neuen Farbstoffs beiträgt. Trockner Orcinzucker saugt Ammoniakgas ein, und gibt es in der Luft wieder ab, ohne eine Veränderung erlitten zu haben. Ist dagegen Wasser mit im Spiel, und hat die Luft Zutritt, so geht unter Absorption einer geringen Menge Sauerstoffgas die Veränderung in Flechtenroth vor. Kaustisches Kali bringt diese Veränderung des Orcins nicht hervor, wiewohl es einen Theil desselben zerstört und in einen löslichen braunen Körper verwandelt. Der neugebildete Farb-

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 520.

stoff enthält in seiner Mischung Stickstoff. Da kausisches Alkali, womit der Farbstoff behandelt wird, kein Ammoniak daraus entwickelt, so scheint es deutlich zu sein, daß er nicht aus einer Verbindung dieses Alkali's mit dem neugebildeten electronegativen Körper besteht, sondern daß der Stickstoff im Ammoniak als elementarer Bestandtheil in den Farbstoff eingegangen ist. (Möglich wäre es doch, daß er zu der Klasse von Körpern gehörte, die wir Amide nennen.) Immer bleibt dieses Verhalten sehr bemerkenswerth.

Robiquet *) fand den sublimirten wasserfreien Orcinzucker zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,574	18	68,345
Wasserstoff	6,826	22	6,817
Sauerstoff	24,598	5	24,638

Smilacin.

Im vorigen Jahresb., p. 337., führte ich Poggiale's und Thubeuf's Analysen des Smilacins an, und zeigte, daß ihre Resultate nicht mit der berechneten Formel übereinstimmten. Seitdem ist von Petersen **) in Liebig's Laboratorium eine neue Analyse damit angestellt worden, nach welcher es zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,432 63,636	9	63,607
Wasserstoff	8,955 9,090	15	8,654
Sauerstoff	27,613 27,274	3	27,741

Smilacin in
China nova.

Winckler ***) fand, daß wenn China nova eine Rinde, deren Abstammung nicht sicher bekannt

*) Journ. de Pharm. XXI. 387.

**) Annal. der Pharm. XV. 74.

***) Buchner's Repert. 2te Reihe, I. 179.

ist, und die bisweilen im Handel für eine wirkliche Chinarinde vorkommt, mit Aether behandelt, dieser dann wieder abdestillirt, und der Rückstand in der 16fachen Gewichtsmenge 90 procentigen Alkohols aufgelöst werde, eine fettige Substanz zurückbleibe. Die gelbe Lösung wird sehr leicht durch Thierkohle entfärbt; nach Abdestillation des größten Theils von Alkohol, Vermischung der zurückgebliebenen Auflösung in der Wärme mit ein wenig Ammoniak, um eine Portion Chinovasure zurückzuhalten, und Zusatz von Wasser, wird ein weißes Pulver ausgeschieden, welches, wohl gewaschen und getrocknet, eine eigenthümliche Substanz ausmacht, die er Chinovabitter genannt hat. In diesem Zustande ist sie ein milchweißes Pulver, welches einen bitteren Geschmack besitzt, in Alkohol sich in allen Verhältnissen löst, auch in Aether löslich ist, aber wenig bemerkbar von Wasser aufgelöst wird. Die Alkohollösungen geben bei der freiwilligen Verdunstung einen krystallinischen Rückstand. Es schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einem dickflüssigen, gelblichen Liquidum, welches erstarrt harzähnlich und leicht pulverisirbar ist. Es kann nicht sublimirt werden, vereinigt sich nicht mit Basen oder Säuren, wiewohl es sowohl in Salzsäure, als auch in kaustischem Kali beim Kochen auflöslich ist.

Diese Substanz ist von Buchner d. J. näher untersucht worden, welcher gefunden hat, daß sie nicht allein in ihrem ganzen Verhalten zu Reagentien, sondern auch in ihrer Zusammensetzung vollkommen mit Smilacin übereinstimmt. Er fand, daß sie 8,53 Procent chemisch gebundenes Wasser enthält. Poggiale fand 8,56. Bei der Analyse gab sie 62,56 Kohlenstoff, 8,70 Wasserstoff und 28,73 Sauerstoff, was also sehr nahe mit dem vorherge-

henden Resultate und mit Poggiale's Versuchen übereinstimmt.

Narcein.

Couërbe*) hat das Narcein (Jahresb. 1834, p. 259.) einer neuen Analyse unterworfen und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,018	14	56,818
Stickstoff	4,760	1	4,656
Wasserstoff	6,637	20	6,626
Sauerstoff	31,585	6	31,900

Couërbe hat das Resultat der Atome nicht controlliren können, weil er fand, daß dieser Körper keine basischen Eigenschaften besitzt und mit andern Körpern so lose Verbindungen eingeht, daß die Verhältnisse, in welchen er sich damit verbindet, sich nicht bestimmen lassen! Ich komme weiter unten auf das Narcein zurück.

Meconin.

Couërbe**) hat auch das Meconin (Jahresb. 1834, p. 306.) analysirt, mit Resultaten, die seine frühere Analyse etwas modificiren. Nach dieser Analyse besteht es aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,965	5	62,307
Wasserstoff	5,128	5	5,086
Sauerstoff	32,907	2	32,607

Auch diese Atomenzahl hat durch keine Verbindung mit andern Körpern controllirt werden können.

Producte der
Behandlung
des Meconins
mit Chlor.

Der Körper, welcher aus Meconin durch Chlor erzeugt wird (Jahresb. 1834, p. 309.), und welcher von Couërbe Acide mechlorique genannt worden

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 151.

**) A. a. O. pag. 148.

ist, in der Vermuthung, dass er Chlor enthalte, ist ebenfalls von ihm analysirt worden, nachdem er jedoch einem Reinigungs-Process unterworfen worden war, darin bestehend, dass er ihn in kaustischem Kali auflöste, die kochendheisse Lösung mit Salpetersäure vermischte, worauf die Säure beim Erkalten in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln anschoss, die wenig in kaltem Wasser auflöslich sind. Diesen electronegativen Körper, welcher im Aeussern viel Aehnlichkeit mit Benzoësäure hat, fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,404	14	49,660
Wasserstoff	4,070	14	4,049
Sauerstoff	46,526	10	46,351

Zur Verwunderung findet man dabei keine Versuche angegeben, welche beweisen, dass darin kein Chlor enthalten sei, was doch sehr wahrscheinlich wäre, so wie auch kein Versuch angestellt worden ist, um die Sättigungs-Capacität und den Wassergehalt dieser Substanz zu bestimmen; Umstände, die alle drei von so grossem Gewicht sind, dass man die Analyse als noch gar nicht gemacht annehmen kann, wenn auch die angeführten Resultate einmal richtig befunden werden sollten.

Bei der Behandlung des Meconina mit Chlor entstehen zwei verschiedene Substanzen, von welchen die eine harzähnlich ist, und von der andern, welche krystallinisch ist, durch Behandlung mit kaltem Alkohol getrennt werden kann. Sie macht einen grossen Theil der Masse aus. Die erhaltene Lösung ist sauer und enthält Chlor; das Harz wird daraus mit Wasser gefällt, und um dieses von Chlor zu befreien, mit einer Lösung von kohlensaurem Na-

tron gekocht, welche es dann rein zurückk
wurde analysirt und zusammengesetzt gefund

	Gefunden.	Atome.	Berech
Kohlenstoff	47,297	5	46,98
Wasserstoff	3,777	5	3,83
Sauerstoff	48,926	4	49,17

Auch hier konnte die Analyse nicht du
Sättigungs-Capacität controlirt werden. Be
diesen kann man fragen: Wenn in der Mas
durch Einwirkung des Chlors entsteht, wirklich
enthalten ist, wiewohl sie während des ganze
suchs, bis zum Schmelzen, erhitzt wurde, das
aber doch nicht einen Bestandtheil der dab
stehenden Substanzen ausmacht, in welcher
bleibt dann das Chlor mit diesen Körpern v
den? Und ferner, wenn der harzähnliche K
nach der Analyse das Radical des Meconin
einer doppelten Menge von Sauerstoff verbu
enthält, und wenn der krystallisirte Körper
falls viel mehr Sauerstoff enthält, woher komm
ler dieser Sauerstoff? oder wohin kam alles Ue
welches fortgeschafft werden müßte, wenn das
conin dazu allein den Sauerstoff hergegeben h
zumal da Couërbe selbst angibt, daß das M
nin durch diese Einwirkung von Chlor bis zu $\frac{1}{2}$
Gewicht zunimmt? Man kann nicht genug emp
len, bei dergleichen Untersuchungen die Arbeit ni
halb vollendet zu verlassen, weil das Letztere, o
die nicht erledigte Hälfte oft die wichtigsten E
deckungen enthält, und eben so oft die erste
Hälfte corrigirt, abgesehen davon, daß sie imm
dazu beiträgt, dem, was man zu finden glaubt,
cherheit zu ertheilen.

Couërbe gibt an, aus 40 Pfund Opium 1 Un

Meconin, 1½ Unze Codein, 6 Drachmen Narcein, 1 Unze Thebain und 50 Unzen Morphin erhalten zu haben. Das Gewicht des Narcotins wurde nicht bestimmt.

Pelletier *) hat gefunden, daß sich das Narcein am besten reinigen lasse, wenn es in einer schwachen kochenden Lauge von kaustischem Kali aufgelöst, und dann die Lösung mit Essigsäure ein wenig übersättigt werde, worauf es beim Erkalten rein auskrystallisire. Pelletier fand auch, daß es von Säuren zwar aufgelöst, damit aber nicht verbunden werde, sondern, daß es, wenn die Lösung in der Wärme gesättigt sei, beim Erkalten rein auskrystallisire. Inzwischen führt er einen Versuch an, welcher doch für die basische Natur des Narceins zu sprechen scheint. Wenn man Salzsäuregas über Narcein leitet, so wird eine Portion von dem Gas eingesogen, und das Narcein färbt sich röthlichgelb. Setzt man hierauf ein wenig Wasser hinzu, so nimmt es eine schöne blaue Farbe an; von so viel Wasser aber, als zur Auflösung des Ganzen erfordert wird, erhält man eine farblose Auflösung, aus welcher das Narcein unverändert durch Ammoniak ausgefällt werden kann. Das Narcein verbindet sich mit Jod, und die Verbindung ist so dunkelblau, daß sie schwarz aussieht. Durch Auflösen derselben in kochendem Wasser erhält man eine farblose Auflösung, aus welcher sie beim Erkalten mit blauer oder rother Farbe niederfällt. In dem letzteren Falle hat sie Jod verloren. Durch fortgesetztes Kochen kann sie so viel Jod verlieren, daß sie sich beim Erkalten farblos absetzt. Die rosafarbene Verbindung scheint ein bestimmter niederer Verbin-

Narcein.
(Pelletier's
Versuche.)

*) Journ. de Pharm. XXI. 573.

den Grad zu sein, und kann aus dem blauen durch Maceration mit zweifach kohlensaurem Kali erhalten werden. Neutrales kohlensaures Kali läßt nur Narcein zurück.

Pseudomorphin.

Pelletier *) hat ferner eine neue krystallisirte Substanz aus dem Opium beschrieben, welche er Pseudomorphin nennt, aus dem Grunde, weil sie, gleichwie das Morphin, die Eisendrydsalze blau färbt, und daher leicht damit vertzethsetzt werden könnte. Diese Substanz findet sich nicht in jedem Opium. Bei der großen Morphin-Fabrication in Pelletier's Fabrik ist es nur zwei Mal gefunden worden, und immer in dem Opium aus der Mevante. Diese Opiumsorte gibt stets, wenn ihre in Wasser aufgelösten Theile mit Ammoniak gefällt werden, ein mit Narcotin stark untermisches Morphin. Als dieses Morphin mit kaustischem Natron behandelt wurde, welches das Narcotin ungelöst zurückließ, und man die Lauge hierauf mit Schwefelsäure übersättigte, fällt Ammoniak daraus das Morphin; als aber die filtrirte Lösung verdunstet wurde, blieb sie schwach sauer, und setzte eine weißliche Substanz in glimmernden Blättchen ab, welche von Neuem in vielem kochenden Wasser aufgelöst, von Neuem anschossen. Diese Blättchen sind eine Verbindung des Pseudomorphins mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie 0,0633 enthält. Ob dieses ein schwefelsaures Salz sind, und Pseudomorphin also eine Basis ist, hat Pelletier durchaus nicht angeführt. — Von dieser Verbindung löst Wasser bei $+14^{\circ}$ 0,0013 seines Gewichts; kochendes Wasser aber bis zu 0,08, was beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Um die Schwefelsäure daraus abzuschneiden, muß

*) Journ. de Pharm. XXI: 575.

die kochendheisse Lösung mit ein wenig Ammoniak versetzt werden, worauf das Pseudomorphin daraus allein auskrystallisirt, und die Blättchen nicht mehr so glänzend, wie vorher, ausfallen. Es ist nur viel schwieriger in Wasser löslich als vorher. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es aufgelöst; aber in Alkohol von 0,833 ist es etwas löslich. Von Wasser, welches kaustisches Ammoniak enthält, wird es nicht mehr, als von bloisem Wasser, aufgelöst. Setzt man dem Wasser aber Kali oder Natronbydrat zu, so wird es davon in grosser Menge aufgelöst. Mit Säuren kann es ausgefällt werden, hält dann aber immer eine Portion von der Säure zurück. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es wenig aufgelöst, in grösserer Menge von verdünnter Salzsäure, und noch mehr von Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es. Salpetersäure bringt damit dieselbe Reaction hervor, wie mit Morphin; es wird davon intensiv roth und am Ende in Oxalsäure verwandelt. Mit neutralen Eisenoxydsalzen, besonders mit Eisenchlorid, wird es, gleichwie Morphin, blau gefärbt. Von dem Eisenchlorid wird es in merklicher Menge aufgelöst, und die blaue Lösung wird beim Kochen schmutzigrün, und wenn sie mit Ammoniak gesättigt wird, fällt sehr wenig daraus nieder, aber die Flüssigkeit wird weinroth. Es kann nicht sublimirt werden, gibt bei der trocknen Destillation ein Oel und ein saures Wasser, woraus Kali Ammoniak entwickelt. Es läst eine voluminöse Kohle zurück, ohne Rückstand verbrennbar. Nach Magendie's Versuchen ist es nicht giftig. Pelletier hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

nihil

Bestandtheil	Gefunden	Atomw.	Berechnet
Kohlenstoff	52,74	54	53,41
Wasserstoff	5,81	36	5,41
Stickstoff	4,08	2	4,57
Sauerstoff	37,37	14	36,19

Das Atomgewicht ist dann = 3809,38. Einem aufmerksamen Leser dieser Untersuchung, kann es nicht entgehen, daß das Pseudomorphin basische Eigenschaften haben müsse, und daß die von Pelletier angeführte Eigenschaft, sich in einem so ungleichen Grade, in verdünnten Säuren aufzulösen, davon herrühren kann, daß es mit mehreren Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, schwerlösliche Salze gibt. Berechnet man aber das Atomgewicht nach Pelletier's Analyse der Schwefelsäure-Verbindung, worn er 8,83 Proc. Schwefelsäure fand, so wird es 5715,4. Es würde eine unwahrscheinlich große Anzahl von Wasser-Atomen voraussetzen, um diese Atomgewichte durch einen Wassergehalt im Salze auszugleichen. Man findet nicht, daß Pelletier den so leichten Ausweg versucht habe, trocknes salzsaures Gas über Pseudomorphin zu leiten, um die Richtigkeit des aus der Analyse berechneten Atomgewichts zu prüfen; mit einem Worte, diese Untersuchung gehört zu denen, welche erneuert werden müssen, bevor man weiß, welchen Werth sie hat.

Salicin.

Winter hat das Salicin in Krystallen von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge und 1 Linie Durchmesser erhalten. Diese Krystalle sind in Betreff ihrer Form von Pleischl*) beschrieben und abgebildet worden. Sie waren ein gerades rhombisches Prisma.

*) Baumgärtner's Zeitschrift, III. 322.

De Konink *) hat in der Wurzelrinde von Phloridzin. Kirsch-, Aepfel- und Pflaumenbäumen eine neue krystallisirte Substanz entdeckt, die er Phloridzin (von *φλοις*, Rinde, und *ρίζα*, Wurzel) genannt hat. Sie wird auch, wiewohl in geringerer Menge, aus der Rinde des Stammes erhalten. — Sie findet sich nicht in der Wurzelrinde der Mandel-, Pfirsich-, Apricosen- oder Wallnufsbäume. Das Phloridzin wird erhalten, wenn die frische, eben gesammelte Wurzelrinde bei $+60^{\circ}$ mit Spiritus rectificatus 8 bis 10 Stunden lang infundirt, und der Alkohol aus der Infusion größtentheils wieder abdestillirt wird, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten das Phloridzin in Krystallen absetzt. Diese werden in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Blausäure behandelt und wieder zum Krystallisiren gebracht. Man erhält etwa 5 Proc. vom Gewicht der frischen Wurzelrinde. Das Phloridzin besitzt einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln von matt weißer, bisweilen in's Gelbe sich ziehender Farbe, beim langsamen Verdunsten größerer Portionen erhält man es bisweilen in langen Nadeln oder Tafeln. Bei $+20^{\circ}$ wird es in 1000 Theilen Wasser aufgelöst. Bei $+100^{\circ}$ wird es von Wasser in allen Verhältnissen aufgelöst. Von wasserfreiem Alkohol wird es aufgelöst, von Aether aber nur sehr unbedeutend. Sein spec. Gew. = 1,4298. Bei $+100^{\circ}$ verliert es 7 Procent Krystallwasser. Es schmilzt bei $+108^{\circ}$ und siedet bei $+177^{\circ}$; Bei $+193^{\circ}$ fängt es an zersetzt zu werden; es gibt dabei ein wenig Benzoësäure, Essigspiritus und ein schweres Oel. Diese letzteren zeigen sich erst, wenn die Masse

*) Annal. der Pharm. XV. 75. 258.

über $+300^{\circ}$ erhitzt wird. Da hier von einem Siedepunkt die Rede ist, der niedriger sei, als der Zersetzungspunkt, so sollte man glauben, daß es zwischen $+177^{\circ}$ und $+193^{\circ}$ unverändert sublimirt werde, aber dorthin findet sich kein Wort erwähnt. Concentrirte Säuren lösen das wasserhaltige Phloridzin auf, ohne es zu zersetzen; das wasserfreie aber wird davon zersetzt und in eine braune, harzähnliche Substanz verwandelt. Concentrirte Essigsäure und Alkalien lösen es unverändert auf. Die Salzbildner entwickeln damit Wasserstoffsäuren, und lassen eine in Wasser unlösliche, aber in Alkohol lösliche harzähnliche Verbindung zurück. Die Metallsalze werden von den Auflösungen des Phloridzins im Allgemeinen nicht gefällt. Schwefelsaures Eisenoxyd gibt damit einen braunen Niederschlag; Eisenchlorid färbt sich damit dunkelbraunroth, ohne den geringsten Niederschlag. Bleioxyd gibt damit einen reichlichen weißen Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird, und aus 57,26 Bleioxyd und 42,74 Phloridzin besteht. Nach der Analyse ist es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet
Kohlenstoff	50,905	14	51,386
Wasserstoff	5,569	18	5,393
Sauerstoff	43,526	3	43,219

Dieses gibt das Atomgewicht = 2062,48; die Bleiverbindung aber gab es zu 1040,88; was gerade um halb so viel ist; sie würde also eine Verbindung von 2 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom Phloridzin voraussetzen.

Der Konink gibt an, daß er in dieser Substanz ein kräftiges Heilmittel gegen das kalte Fieber entdeckt habe.

Das Phloridzin ist auch von Petersen analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,955	56,921	4	56,942
Wasserstoff	5,826	5,810	5	5,810
Sauerstoff	37,219	37,274	2	37,248

Nach seiner Analyse ist das Atomgewicht = 536,95, welches verdoppelt = 1073,90 sein, und einigermassen der Analyse der Bleiverbindung entsprechen würde, in der Art, daß 1 Atom Bleioxyd mit 2 Atomen Phloridzin verbunden wäre. Berechnet man das Atomgewicht nach dem von Dr. Konink gefundenen Wassergehalt, so stimmt dies nicht mit jener überein. Eine von diesen Analysen muß unrichtig sein, weil bei ungefähr gleichem Wasserstoffgehalt der Unterschied nicht durch einen bestimmten Wassergehalt in einer der beiden Proben erklärt werden kann.

Hünefeld *) hat aus der Wurzel von Primula veris eine krystallisirte Substanz ausgeschieden, die er Primulin nennt. Sie wird erhalten, wenn man das durch Köchen der Wurzel mit Wasser bereitete Extract eintrocknet, dann pulverisirt und mit 85- bis 90procentigem Alkohol auskocht. Die Lösung wird mit ein wenig Bleiessig vermischt, um fremde Substanzen auszufällen, und dann der Alkohol zum großen Theil abdestillirt, worauf sich aus dem Rückstande das Primulin absetzt. Die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Mutterlauge gibt noch mehr davon. Durch erneuerte Auflösung in Alkohol und Umkrystallisirung wird es rein erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die bisweilen

Primulin.

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 58.

kreuzweis verwachsen sind, oder in Körnern. besitzt weder Geruch, Geschmack noch Farbe, w leicht von kaltem Wasser, ziemlich leicht und l sonders in der Wärme in verdünntem Spiritus, al gar nicht in kaltem wasserfreien Alkohol oder Aether aufgelöst. Die Metallsalze werden dadu nicht gefällt. In der Wärme wird es zersetzt, ob sich zu verflüchtigen. In der *Primula auricula* es nicht enthalten.

Quassiin.

Winckler *) hat aus *Quassia amara* eine l tere krystallisirende Substanz erhalten, die er Qu assiin nennt. Sie wird erhalten, wenn man fein p verisirtes *Lignum quassiae* mit 80procentigem Alk hol auszieht, und das Alkoholextract hierauf n kochendheissem Wasser behandelt, welches die n Harz und einigen andern Substanzen verunreinig bittere Substanz auflöst. Dann wird die Auflösun im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, der Rüc stand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welch dann wieder verdunstet, und der Rückstand in Wa ser aufgelöst wird, welches eine harzähnliche Su stanz ungelöst zurückläßt. Die gelbe Lösung wir mit Blutlaugenkohle entfärbt, und hierauf bei gelin der Wärme verdunstet, wobei das Quassiin in fe nen, weissen Nadeln anschiesst. Aus dem Wasse extracte der *Quassia* kann man das Quassiin ni ch krystallisirt erhalten. Es ist leichter in Alkohol a in Wasser löslich, aber es krystallisirt nicht aus A kohol, sondern bildet nach dessen Verdunstung e nen harzähnlichen, farblosen Rückstand. Von Aethe wird es beinahe nicht aufgelöst. Winckler glaubt daß das Quassiin basisch sei; es reagirt auf Sulfö sinapisin alkalisch, und seine Lösung wird von rei

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, IV. 85.

nen Gerbstoff und von Sublimat gefällt. Salze scheinen damit nicht hervorgebracht zu sein; auch ist keine Prüfung gemacht, ob es Stickstoff enthält. Bis auf Weiteres muß es also am besten sein, dieser Substanz unter den krystallisierten Pflanzenstoffen im Allgemeinen einen Platz anzuweisen.

Geiger *) hat die Wurzelrinde von *Cornus florida*, welche in Nordamerika als Fiebermittel gebraucht wird, und in welcher *Carpenter* eine Pflanzenbase gefunden zu haben glaubte, die er *Cornin* nannte, untersucht. Geiger fand darin zwei krystallisierbare Substanzen, wovon die eine sehr bitter schmeckt, sich in Alkohol und Wasser löst, sauer reagiert, und von den versuchten Salzlösungen nur den Bleiessig und das salpetersaure Silberoxyd fällt. In höherer Temperatur wurde sie zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. Die andere war allem Anscheine nach ein krystallisirendes Harz. Der Mangel einer hinreichenden Menge von Rinde verhinderte die weitere Untersuchung dieser Substanzen. Inzwischen fand er keine Spur von einer Pflanzenbase. Geiger schlägt vor, den electronegativen krystallisierenden Körper *Cornin* zu nennen.

Cornin.

Trommsdorff der Ältere hat die in der Rinde der Roßkastanie enthaltene schillernde Substanz **) einer ausführlichen Untersuchung unter-

Schillerstoff.
Aesculin.

*) Archiv der Pharm. XVI. 206.

**) Diese Substanz hat viele verschiedene Namen erhalten. *Polychrom*, welcher unpassend ist, weil er vielfarbig bedeutet, also eine Unrichtigkeit enthält. *Enallochrom*, welcher Name unnöthigerweise lang ist. *Schillerstoff*, welcher nur der deutschen Sprache angehört und in keine andere Sprache übertragen werden kann; und endlich *Aesculin*, welchen Namen ich vorziehe, weil er kurz ist, und weil die Rinde von *Aesculus Hippocastanum* davon mehr enthält, als andere Pflanzen, worin es enthalten ist.

worfen. (Ich verweise in Bezug auf diese Substanz auf das, was im Jahresh. 1929, p. 279; von Raab, Jahresh. 1933, p. 274; von Minor, und Jahresh. 1935, pp. 322; von Kalbrunner mitgetheilt worden ist.) Die Extractionsmethode von Trommsdorff ist folgende: Man digerirt 1 Theil gepulverte Rinde mit 8 Theilen 80 procentigen Alkohols, der am Ende damit aufgekecht, und dann warm davon abfiltrirt wird. Diese Operation wird noch ein Mal mit 4 Theilen Alkohols wiederholt. Der Alkohol wird nur bis auf $1\frac{1}{4}$ Theil abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen; erst nach einigen Wochen hat sich das Aesculin abgesetzt. Man rührt es dann mit ein wenig eiskaltem Wasser an, welches darans den Extractivstoff aufnimmt; preßt es zwischen Papier und wäscht es noch ein Paar Mal mit ein wenig eiskaltem Wasser. Diese Waschwasser werden nicht weggesessen. Hierauf wird das Aesculin in einem kochenden Gemische von 5 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, woraus es sich beim Abkühlen wieder ausscheidet. Diese muß mehrere Male wiederholt werden, um es farblos und so rein zu erhalten; daß es auf Platinblech ohne Zurücklassung von Asche verbrannt.

Die Waschwasser werden mit einer siedend-heißen Auflösung von Hausenblase gefällt. Der gerbsaure Leim wird dann abgetrennt und durch Kneten mit heißem Alkohol ausgezogen; die dabei erhaltenen Lösungen liefern nach dem Verdunsten noch mehr unreines Aesculin.

Das reine Aesculin ist farblos, gleicht im Ansehn der kohlensauren Talkerde, und hängt sich fest an das Filtrirpapier. Aus einer kochend-heißen Lösung in Wasser abgesetzt, ist es blättrig und sieht

wie

wie Borsäure aus; unter dem Microscop zeigt es sich aber als ein Haufwerk von kleinen Nadeln. Es besitzt keinen Geruch, aber einen etwas bitteren Geschmack, der Weidenrinde nicht unähnlich. Bei $+10^{\circ},5$ löst Wasser $\frac{1}{12}$ seines Gewichts auf, bei $+25^{\circ}$ aber $\frac{1}{13}$. Kochendes Wasser löst 0,711 seines Gewichts auf und erstarrt damit beim Erkalten. Das Ausrystallisirte enthält Wasser, das bei $+100^{\circ}$ verliert, die Quantität des Wassers ist aber so ungleich, daß nicht bestimmt werden konnte, ob es chemisch gebunden, oder vielmehr hygroskopisches sei. Das getrocknete nimmt in der Luft $\frac{1}{12}$ bis $\frac{2}{3}$ Procent an Gewicht zu. Seine Lösung in kaltem Wasser ist beim Durchsehen farblos, bei reflectirtem Lichte aber blau; diese Eigenschaft wird durch Zusatz von Brunnenwasser, vermöge seines Gehalts an kohlensaurer Kalkerde, erhöht. Das blaue Schillern ist noch bemerkbar, wenn das Wasser auf 1 Million und 500,000 Theilen nur 1 Theil Aesculin enthält. Ein Theil Aesculin wird von 24 Theilen kochenden Alkohols von 0,790 spec. Gew. aufgelöst, wovon sich das Meiste als ein äußerst feines Pulver wieder abscheidet. Wassergefreier Aether löst fast nichts davon auf, enthält er aber ein wenig Wasser, so wird es etwas davon aufgelöst. 17 Theile eines Gemisches von 5 Theilen wasserfreien Alkohols und 1 Theil Aether lösen beim Kochen 11 Theil Aesculin auf, und halten nach dem Erkalten bis auf $+10^{\circ},5$ nur $\frac{1}{10}$ von dem Aufgelösten zurück. Die Auflösung des Aesculins im Wasser verliert durch Zusatz von Säuren das Farbenspiel gänzlich. Die Alkalien und alkalischen Erden färben die Lösung weingelb und vermehren das Farbenspiel sehr bedeutend. Sie halten das Aesculin in ihrer in der Wärme gesättigten Auflösung zurück, und die durch

sie hervorgebrachte gelbe Farbe wird wohl durch Säuren vermindert, aber doch nicht weggenommen. Chlorwasser färbt die Lösung roth, braunroth und dunkelgelb; und zerstört das Farbenspiel; Zusatz von Kalk- oder Barytwasser macht die Farbe dunkler und stellt das Farbenspiel wieder her. In der Wärme schmilzt das Aesculin unter Aufblähen zu einer dunkelbraunen Masse, die wie verbrannter Zucker riecht. Bei der trocknen Destillation erhält man zuerst dunkelgelbe Dämpfe, die sich zu einer pomeranzengelben; in Wasser löslichen, sauren, ammoniakfreien Masse condensiren; dann folgt ein wenig Brandöl und wenig Gas. In der Retorte bleibt Kohle.

Die Lösungen des Aesculins röthen Lackmuspapier. In diesem Falle verhält es sich also wie eine Säure, sein Verbindungsvermögen aber ist so geringe, daß keine bestimmte Verbindungen erhalten werden konnten. Mit Alkalien und alkalischen Erden trocknet es zu einer braunen, in Alkohol und Wasser löslichen, formlosen Masse ein, deren Lösung ein prächtiges Farbenspiel zeigt. Mit Metallsalzen erhält man keine Niederschläge in keiner der jetzt angeführten Lösungen.

Trommsdorff d. J. *) hat das Aesculin analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,452	8	52,370
Wasserstoff	4,876	9	4,809
Sauerstoff	42,672	5	42,811

Das Atomgewicht = 1167,654 konnte durch die Analyse einer zuverlässigen Verbindungsproportion nicht controlirt werden.

*) Archiv der Pharm. XIV. 205.

Buchner und Herberger*) haben das Aesculin auch in der Rinde der Esche, und Jonas**) hat sowohl in der Chinarinde, als auch in dem schwefelsauren Chinin eine schillernde Substanz gefunden, die auf Zusatz von Säuren schillerte, und welche also wohl nicht Aesculin ist.

Moosbitter
aus *Cetraria*
islandica.

Rigafelli***) hat folgende Methode angegeben, um aus dem isländischen Moose den bitteren Stoff auszuziehen: Man übergießt 1 Theil fein zerstoßenen isländischen Mooses mit 6 Theilen Spiritus von 0,900, kocht es damit $\frac{1}{2}$ Stunde, filtrirt, preßt, behandelt den Rückstand mit 2 Theilen kalten Wassers, mischt das abfiltrirte Wasser zu der spirituösen Flüssigkeit, läßt die Flüssigkeit sich klären, setzt dann auf jedes Pfund Moos 7 Drachmen concentrirter Schwefelsäure zu, die vorher mit 18 Pfund Wasser verdünnt war, mischt alles wohl durch, und läßt die bittere Substanz sich ausfällen, nimmt sie dann auf ein Filter, und wäscht sie mit kaltem Wasser ab. Man kann sie hierauf krystallisirt erhalten, wenn man 1 Theil der bitteren Substanz durch Kochen in 24 Theilen Spiritus auflöst, die Lösung mit 54 Theilen kochenden Wassers vermischt, sodann mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure versetzt, und dann langsam erkalten läßt, wo sie sich in krystallinischen Körnern ausscheidet. Von 1 Pfund Moos erhält man $2\frac{1}{2}$ Drachme Moosbitter. Es ist löslich in kochendem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, und enthält chemisch gebundenes Wasser. Stellt man Eisen in ein Gemisch von Moosbitter und Wasser, so färbt

*) Buchner's Repert. XLIX. 249.

**) Annal. der Pharm. XV. 268.

***) A. a. O. pag. 54. 859.

dieses sich roth und verändert seinen bitteren Geschmack beinahe in einen metallischen. Die Lösungen des Moosbitters färben Eisenoxydul-Lösungen roth, und fällen sie, wenn hinreichend zugesetzt worden, mit rother Farbe. Das Moosbitter fällt dabei ganz nieder. Schwefelsaures Kupferoxyd gibt unter gleichen Umständen einen hellgrünen Niederschlag. — Rigatelli führt an, daß man im nördlichen Italien das Moosbitter mit Vortheil als Surrogat für Chinasalze anwende, und daß er es zu diesem Zweck fabrikmäßig bereite.

Berberin.

Buchner und Herberger *) haben das von ihnen entdeckte Berberin (Jahresb. 1833, p. 275. einer neuen und vollständigeren Untersuchung unterworfen, wobei es ihnen glückte, dasselbe rein zu erhalten. Die Preparationsmethode ist folgende: Man übergießt die zerschnittene Wurzel mit kochendem Wasser, und digerirt sie damit einige Stunden lang. Die Infusion wird dann abgeseiht und neues Wasser aufgegossen, und dieses noch einmal wiederholt. Die Infusionen werden hierauf bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet, und dieses Extract mehrere Male mit 82procentigem Alkohol behandelt, bis dieser keinen bitteren Geschmack davon mehr annimmt. Dann wird der größte Theil des Alkohols abdestillirt, und der Rückstand 24 Stunden lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich das Berberin in federförmigen Krystallen an, von welchen man die schmierige Mutterlauge auf Leinen abtropfen läßt; die Krystalle wäscht man dann mit ein wenig kaltem Wasser ab. Das Berberin wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, aus welcher gesättigten

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 1.

Auflösung es beim Erkalten sich absetzt. Aus dem Waschwasser und den Mutterlaugen erhält man durch erneuerte Concentrirung eine neue Portion Berberin. Um es völlig rein zu erhalten, wird es bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es dann beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Diese Umkrystallisirung muß oft noch einmal wiederholt werden. Die Krystalle werden mit kaltem Spiritus gewaschen und dann getrocknet. Die frische Wurzel liefert 1,3 Procent Berberin.

In diesem Zustande ist das Berberin ein zerreibliches, schönes, hellgelbes Pulver, welches aus feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht, die um so größer sind, je langsamer man die Lösung erkalten gelassen hatte. Es besitzt keinen Geruch, aber einen starken, lange anhaltenden bitteren Geschmack. Ueber $+100^{\circ}$ erhitzt, wird es röthlich, nimmt beim Erkalten aber seine gelbe Farbe wieder an. In stärkerer Hitze wird es braun. Bei $+130^{\circ}$ schmilzt es unter Aufblähen; zwischen $+160^{\circ}$ und $+200^{\circ}$ entwickelt es den Geruch nach angebranntem Horn und läßt eine schwer einzuschernde Kohle. Bei der trocknen Destillation gibt es eine gelbe Flüssigkeit, die Ammoniak enthält. 500 Theile Wasser von $+12^{\circ}$ lösen 1 Theil Berberin mit gelber Farbe auf. In warmem Wasser ist es in allen Verhältnissen auflöslich. Eine schwächere Lösung ist gelb, eine concentrirte gelbbraun gefärbt. Seine Lösungen reagiren auf Lackmus und andere Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch. Ein Theil Berberin bedarf 250 Theile kalten Alkohols zur Auflösung. Von kochendem wird es in weit größerer Menge aufgelöst, so daß es beim Erkalten daraus auskrystallisirt. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleum und rectificirtem Brandöl ist es un-

löslich; aber es wird etwas aufgelöst von Lavendelöl, Terpentinöl und von fetten Oelen, besonders unter Beihülfe von Wärme. Durch eine kleine Menge Chlor wird es blutroth und löslich im Wasser. Leitet man Chlor in seine Lösung, so entsteht ein brauner Niederschlag, und die Flüssigkeit wird darauf blafsbraun. Der braune Niederschlag ist unlöslich im Wasser, theilweise löslich in kochendem Alkohol, vollkommen löslich aber in verdünnter kaustischer Kalilauge, woraus er durch Säuren wieder ausgefällt wird. Brom und Jod haben darauf keinen Einfluss. Concentrirte Mineralsäuren zerstören es. Die Schwefelsäure gibt damit eine olivengrüne Lösung, in welcher Wasser einen braunen Niederschlag erzeugt, der unlöslich in Alkohol ist, sich aber in kaustischem Kali auflöst, und durch Säuren daraus wieder abgeschieden wird. Salpetersäure löst es unter heftiger Entwicklung von rothen Dämpfen auf, zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die beim Erhitzen beinahe ihre Farbe verliert und am Ende Oxalsäure liefert. Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern das Berberin nicht. Essigsäure, Traubensäure, Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure lösen das Berberin auf, und aus diesen Auflösungen setzt es sich beim Verdunsten unverändert wieder ab. Von Eichengerbsäure wird es in braunen Flocken gefällt. Es verbindet sich mit Alkalien, Erden und Metalloxyden. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen braun gefärbt; Säuren stellen daraus aber das Berberin mit gelber Farbe wieder her. Mit Kali, Natron und Ammoniak erhält man Verbindungen, die in kleinen braunrothen Krystallen anschiefen. Kalkwasser fällt das Berberin nicht. Die Lösung desselben in warmem Wasser fällt beinahe alle Metallsalze, indem es sich mit

dem Metalloxyde verbindet und damit niederschlägt. Gelbe Niederschläge erhält man durch die Salze von Quecksilberoxyd und beiden Zinnoxyden, so wie durch Silber, Antimon, Kobalt und Mangansalze; pomeranzengelbe durch die Chloride von Eisen, Gold und Platin, und durch salpetersaures Wismuthoxyd; grüne, durch die Salze von Kupfer und Nickel. Gefällt wird es dagegen nicht durch die Salze von Bleioxyd (nicht einmal durch Bleiessig), Zinkoxyd und Eisenoxydul.

Setzt man die Lösung des Berberins in warmem Wasser zu den Auflösungen verschiedener Haloidsalze, so entstehen merkwürdige Niederschläge. In den Lösungen von Bromkalium und Jodkalium entsteht ein voluminöser hellgelber, in der von Cyankalium ein rothgelber, in Wasser löslicher, in der von Cyaneisenkalium ein gelbgrüner, in Alkali löslicher und mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau bildender, in der von Schwefelcyankalium ein hellgelber, und endlich in der von Schwefelkalium ein reichlicher gelbbrauner Niederschlag. In der Lösung von Chlorkalium bildet sie keinen Niederschlag. Diese Verbindungen sind nicht näher untersucht worden, ungeachtet der theoretischen Wichtigkeit ihrer Bildung. Im krystallisirten Zustande enthält das Berberin Wasser, und verliert dieses bei $+100^{\circ}$; die Menge desselben ist nicht bestimmt.

Das bei $+110^{\circ}$ getrocknete Silberoxyd-Berberin besteht nach einer Mittelzahl von drei wenig von einander abweichenden Versuchen aus:

Berberin 74,02

Silberoxyd 25,98

Nach dieser Analyse ist das Atomgewicht = 4135,8, und die Sättigungscapacität = 2,416. Durch

Verbrennung des bei $+110^{\circ}$ getrockneten Berberins mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,23	33	61,16
Wasserstoff	5,49	36	5,44
Stickstoff	4,03	2	4,29
Sauerstoff	29,25	12	29,11

Hiernach ist das Atomgewicht = 4124,00, die Uebereinstimmung ist also so vollkommen, als sie erhalten werden kann.

Das Berberin kann als gelbfärbende Substanz, ohne Beizung, auf Leinen, Baumwolle, Wolle und am schönsten auf Seide befestigt werden. Durch Beizung mit Zinn wird die Farbe schöner und dauerhafter.

Bittere Substanz der Rhabarberwurzel.

Peretti *) hat folgende Methode angegeben, um den bitteren Stoff der Rhabarberwurzel zu isoliren: Man bereitet aus der Wurzel ein Decoct, filtrirt und entfärbt es mit Blutlaugenkohle, welche den bitteren Stoff nebst Rhein, d. h. den gelben Farbstoff (Jahresb. 1836, p. 323.), ausfällt. Die Kohle wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, welcher den bitteren Stoff nebst etwas Farbstoff auflöst. Der Alkohol wird dann mit ein wenig Wasser vermischt, und ersterer abdestillirt. Hierauf wird der Rückstand getrocknet und mit Aether behandelt; dieser läßt Extractabsatz, und nach dem Verdunsten eine weiche gelbliche Masse zurück, während das Rhein an den Kanten auskrystallisirt. Das Rhein wird mit Baumwolle, die in ein wenig Alkohol getaucht ist, weg-

*) Pharmac. Centralblatt, 1835, pag. 52 u. 856.

genommen. Dann wird die weiche Masse mit destillirtem Wasser wiederholt geknetet, hierauf in wenigem Aether aufgelöst und der Verdunstung überlassen. Man erhält dann eine durchscheinende, hellgelbe, harte und leicht pulverisirbare Masse, die sich beim Kauen an die Zähne befestigt, und darauf einen bitteren Geschmack im Munde zurückläßt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol schmeckt höchst bitter und wird durch Wasser milchig getrübt.

Nees von Esenbeck *) und Clamor-Marquart haben den Milchsafft von *Ficus elastica* untersucht, und dabei die besonders bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, daß der, welcher aus den abgeschnittenen Holzzweigen ausfließt, Caoutchouc enthält, daß aber der, welcher aus den grünen Schößlingen austropft, Viscin oder Vogelleim enthält. Der letztere trocknet zu einer schmutziggelben, weichen und klebenden Masse ein, welche, wenn sie nach einander mit Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen worden ist, an Aether ein Gemisch von Viscin und wenig Wachs abtritt, welches Wachs dann mit kochendem Alkohol weggenommen werden kann. Dabei bleibt dann das Viscin weiß und klebend zurück, so daß es in lange Fäden gezogen werden kann.

Viscin.

Zeller **) hat gefunden, daß, nachdem man aus den gequetschten und mit wenig Wasser gekochten Beeren von *Sambucus Ebulus* den Saft durch Pressen abgeschieden, und die Masse mit Wasser ausgewaschen hat, Viscin zurückbleibe, das

*) Archiv der Pharm. XIV. 43.

**) Pharmac. Centralblatt, 1835, pag. 217.

*Gährungs-
producte.
Prüfung des
Biers.*

mit Aether ausgezogen werden kann, der dann beim Verdunsten ein grünes Viscin hinterläßt.

Fuchs *) hat eine Methode angegeben, um mit Leichtigkeit in wenigen Stunden das Bier und gegohrene Getränke auf ihren Gehalt an Alkohol und nicht flüchtigen Bestandtheilen prüfen zu können. Man kocht 1000 Gran des Biers in einem Glaskolben, bis alle Kohlensäure und aller Alkohol ausgetrieben sind. Dann wird der Rückstand gewogen, und bis zur völligen Sättigung reines Kochsalz darin aufgelöst. Dabei wird genau so viel Kochsalz aufgelöst, als das in der Flüssigkeit enthaltene Wasser auflösen kann, was zwischen 0° und $+46^{\circ}$ ein Theil Chlornatrium auf 36 Theile Wasser beträgt. Das Aufgelöste wird auf die Weise bestimmt, daß man mehr fein zerriebenes Kochsalz abwägt, als die Flüssigkeit aufzulösen vermag; man bestimmt nun das Volumen des Salzes in einer graduirten Röhre, worin sodann die Auflösung geschehen soll, und bestimmt hernach das Volumen des Ungelösten. Das Einzelne des Verfahrens bei dieser Sättigung ist noch nicht angegeben. Das aufgelöste Kochsalz entspricht einer 36fachen Menge von Wasser. Was die gewogene Flüssigkeit mehr wog, besteht in Extractivstoff, Zucker, Gummi u. s. w. — Hierauf löst man in ungekochtem gewogenen Bier so viel Kochsalz auf, als es aufzulösen vermag; dadurch wird die Kohlensäure ausgetrieben, die durch den Gewichtsverlust bestimmt werden kann. Die Extract-Menge ist schon vorher bekannt; man weiß also, wie viel von dem abgewogenen Bier aus Alkohol und Wasser besteht. Dieses Alkoholgemische löst nicht so viel Kochsalz wie reines Wasser auf, weil

*) Journ. für pract. Chemie, V. 317.

der Alkohol das Wasser mit dem Kochsalze theilt. Fuchs beabsichtigt, in tabellarischer Form bestimmen zu wollen, wie man aus der aufgelösten Menge von Kochsalz die Menge des Alkohols zu berechnen habe. Es ist klar, daß ein solches Verfahren auch beim Wein, Obstwein, Meth u. s. w. anwendbar sei.

Connell *) hat untersucht, wie sich der was- Verhalten des
serfreie Alkohol verhält, wenn man eine electriche Alkohols bei
Säule sich durch denselben entladen läßt. Er fand, der Entla-
daß $1\frac{1}{2}$ Drachmen Alkohol von 0,798 spec. Gew. dung der
bei $+19^\circ$, worin beinahe $\frac{1}{2}$ Gran Kali aufgelöst electricchen
enthalten war, d. h. welcher $\frac{1}{2}$ Procent Kali aufge- Säule.
löst enthielt, bei der Ausladung einer 72paarigen
Säule von 4zölligen Platten, in $2\frac{1}{2}$ Stunde $2\frac{1}{2}$ Cu-
bic-Zoll Gas gab, welches bloß an dem negativen
Leitungsdrathe entwickelt wurde, und welches rei-
nes Wasserstoffgas war; zugleich wurde kohlensau-
res Kali gefällt, und die Flüssigkeit durch eine neu-
gebildete Substanz roth gefärbt. Wurde derselbe
Alkohol ohne Kali der Ausladung einer 216paari-
gen Säule ausgesetzt, so gab er an den negativen
Leiter ebenfalls etwas Gas, und dieses war Was-
serstoffgas. In dem Alkohol wurde eine harzartige
Substanz gebildet. Mit $\frac{1}{1000}$ Kali versetzt, gab er
deutlich mehr Gas. Aus diesen Versuchen schließt
Connell, daß Wasser zersetzt werde, wofür er
darin eine Bestätigung fand; daß eine gleich große
Menge Wasserstoffgas, wie die aus dem Alkohol
erhaltene, in einem mit Wasser gefüllten Rohr ent-
wickelt wurde, durch welches er den Strom hin-
durchleitete. Aber dieser Schluß ist weit entfernt
richtig zu sein. Wenn Kalihydrat in dem Alkohol

*) Poggend. Annal. XXXVI. 487.

aufgelöst ist, so wird immer das Wasser, welches das Hydrat enthält, frei und zersetzt, wenn sich das Kali mit Kohlensäure verbindet. Wenn aber aus den übrigen Bestandtheilen des Alkohols Kohlensäure und Harz gebildet werden, so findet man leicht, daß der entsprechende Wasserstoff frei werden muß, und es ist ganz gleichgültig, ob man sich vorstellt, daß dieses durch eine gleichartige electrochemische Theilung, oder durch Zersetzung des Wassers geschieht; ich meine, durch Trennung der Bestandtheile auf Abstand, oder durch Bildung von Wasser auf dem positiven Leiter, und hierauf erfolgende Zersetzung dieses Wassers. Der einzige Schluss, welcher mit einiger Sicherheit aus Connell's Versuchen gezogen werden kann, ist also der, daß bei der Zersetzung des Alkohols kohlenfreies Wasserstoffgas entwickelt wird; daß aber dieser Wasserstoff von in dem Alkohol enthaltenen chemisch gebundenen Wasser herrührt, beweisen sie nicht.

Connell fand ferner, daß reiner, wasserfreier Aether durch die Säule nicht zersetzt werde.

Alkohol mit
Kalium.

Guerin-Vary *) hat die Wirkung des Kaliums auf wasserfreien Alkohol untersucht. In einer tubulirten Retorte, die in kaltes Wasser eingesenkt, und an eine tubulirte Vorlage gekittet war, goß er 60 Grammen wasserfreien Alkohols, warf dann eine kleine Kugel Kalium hinein, und verschloß sie mit dem Stöpsel. Das Kalium wurde unter Gasentwicklung oxydirt; wenn die Kugel verschwunden war, setzte er eine andere hinzu, und fuhr damit fort, bis auf neuen Zusatz kein Wasserstoffgas mehr

*) Journ. für pract. Chemie, V. 267.

entwickelt wurde. Dann erwärmte er die aus dem Wasser genommene Retorte gelinde, und warf aufs Neue Kalium hinein, bis auch jetzt kein Wasserstoffgas mehr entwickelt wurde. Die Wärme trieb er nicht höher als $+100^{\circ}$, weil sonst das Gemisch sich erst gelb und dann bräunlich färbte. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte Kalihydrat in farblosen, zweiflächig zugespitzten Krystallen, wodurch die Masse zuletzt wie erstarrt aussieht. Er verdünnte sie dann mit ihrem doppelten Volum. Wasser, und sättigte darin' das Kali durch eingeleitetes Kohlensäuregas bis zum Bicarbonat, darauf destillirte er einen Theil von der Lösung ab, und sättigte diesen mit Chlorcalcium, wodurch sich eine Flüssigkeit absonderte, die durch Destillation in 2 verschiedene getrennt werden konnte, wovon die eine flüchtiger als die andere war. Die flüchtigere von diesen ist farblos, besitzt einen durchdringenden Geruch, aber einen weniger scharfen Geschmack als Alkohol. Ihr spec. Gewicht war bei $+23^{\circ}$, $5 = 0,79952$. Sie kochte bei $+79^{\circ}$ und einem Druck von $0'',758$, und erstarrte nicht bei -20° . Sie brennt wie Alkohol. Die Mittelzahl von 3 übereinstimmenden Analysen, deren Zahlenwerthe jedoch nicht angegeben worden sind, gibt ihre Zusammensetzung $= C^{11}H^{34}O^6$, was 3 Atome Alkohol vorstellen würde, von welchen das eine 1 Atom Kohlenwasserstoff verloren hat; denn 3 Atome Alkohol sind $=(C^4H^{12}O^2) \times 3 = C^{12}H^{36}O^6$; wird hiervon 1 Atom Kohlenstoff und ein Doppelatom Wasserstoff abgezogen, so bleibt die angegebene Formel. Die weniger flüchtige Flüssigkeit wurde in geringerer Menge erhalten; sie besaß einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sie mischte sich mit Wasser und Alkohol, wurde

aber nicht weiter untersucht. Keine dieser Flüssigkeiten glich dem Aether.

Weinschwefelsäuren.

Liebig *) hat die Weinschwefelsäuren einer erneuerten Untersuchung unterworfen. Seine Versuche haben die Angaben Marschand's (Jahresbericht 1836, p. 346.) völlig bestätigt, daß nämlich die Weinschwefelsäure eine Verbindung der Schwefelsäure mit Aether und nicht mit Alkohol ist; er ging dann über zur Untersuchung der Säuren, welche von Magnus (Jahresbericht 1834, p. 333.) entdeckt und von ihm Aethionsäure und Isäthionsäure genannt worden sind. Diese Säuren werden durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure in Alkohol oder Aether erhalten. Liebig's Untersuchung führt zu dem Resultat, daß die Isäthionsäure eine besondere, mit der Weinschwefelsäure isomerische Säure, die Aethionsäure aber ein Gemische von Weinschwefelsäure, Isäthionsäure und einer anderen, noch nicht richtig untersuchten Säure ist, die eine größere Sättigungscapacität besitzt, und mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als die Weinschwefelsäure.

Liebig bereitete die Isäthionsäure auf folgende Weise: Es wurde bei 0° kalt gehaltener Aether mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure gesättigt. Es ist nicht zu verhindern, daß dabei nicht auch schweflige Säure gebildet werde. Die Masse bekam am Ende die Consistenz eines Syrups. Dieser wurde mit einem gleichen Volum neuen Aethers wohl vermischt, und dann 4 Volum Wasser hinzugesetzt, wodurch unveränderter Aether und darin aufgelöstes Weinöl abgeschieden wurden, welche abgenommen wurden. Dann wurde die saure Flüssigkeit 3 Stunden lang gekocht, und das dabei

*) Annal. der Pharm. XIII. 27.

verdunstete Wasser fortwährend ersetzt, oder so lange, bis jede Spur von schwefliger Säure und Alkohol daraus abgedunstet war. Dabei farbte sich die Flüssigkeit braun. Jetzt wurde sie mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, filtrirt und zur Hälfte verdunstet. Es setzte sich auf der Oberfläche ein Salzhäutchen ab, von welchem Salz sie beim Erkalten noch mehr gab. Dieses Salz ist das Baryterdesalz der nicht untersuchten Säure. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, welcher daraus noch mehr von demselben Salze ausfällt, welches abfiltrirt wurde; nachdem die Lösung bis zur dünnen Syrupsdicke abgedunstet worden war, krystallisirte aus diesem die isäthionsaure Baryterde ganz rein aus. Dieses Salz, so wie seine Säure, haben die Eigenschaften und Zusammensetzung, welche Magnus davon angegeben hat. Das Kupfersalz krystallisirt in regulären, durchscheinenden, meergrünen Octaëdern, ist an der Luft unveränderlich, verliert zwischen $+100^{\circ}$ und $+130^{\circ}$ 10,3 bis 10,5 Proc. Wasser, und wird weiß und wasserfrei. Das Kalisalz krystallisirt am leichtesten von allen Salzen dieser Säure, theils in rhombischen Prismen, theils in großen durchscheinenden Blättern, und enthält kein Wasser. Es kann bei $+300^{\circ}$ bis $+350^{\circ}$ ohne Verlust zu einem farblosen Liquidum geschmolzen werden, und erstarrt zu einer porzellanartigen, im Bruche faserigen Masse. Es ist löslich in Alkohol, und krystallisirt aus dieser in der Wärme gesättigten Lösung.

Das eben erwähnte schwerlöslichere, in Alkohol unlösliche Baryterdesalz löst sich in 40 Theilen kochenden Wassers auf, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in glänzenden, vierseitigen Blättchen, die dem chloresäuren Kali gleichen.

Es erträgt $+200^{\circ}$ ohne Zersetzung. Darüber entwickelt sich daraus Wasser, schweflige Säure und Schwefel, mit Zurücklassung von schwefelsaurer und schwefligsaurer Baryterde, ohne, daß der Rückstand besonders verkohlt erscheint. Durch Schwefelsäure zersetzt, liefert es 66,8 bis 67 Proc. schwefelsaurer Baryterde. Bei einer später damit angestellten Analyse fand er es zusammengesetzt aus:

Schwefel	18,515
Sauerstoff	32,212
Kohlenstoff	3,517
Wasserstoff	1,722
Baryterde	44,033

was der Formel $S^2O^7CH^2 + Ba$ entspricht; aber Liebig gibt keine Vermuthung über die Verbindungsweise an.

Wiewohl die Isäthionsäure isomerisch ist mit der Weinschwefelsäure, so glaubt Liebig doch Grund zu der Vermuthung zu haben, daß sie eine Verbindung von Unterschwefelsäure und einem andern Körper, als Aether, ist, auf die Weise entstanden, daß, wenn wasserfreie Schwefelsäure und Aether vereinigt werden, sich anstatt $C^4H^{16}O + 2S$ eine Verbindung von $C^4H^8O + S + H$ erzeugt, in welcher das Wasser sich dann mit den Salzen vereinigen muß, und nicht bei $+300^{\circ}$ bis $+350^{\circ}$ daraus auszutreiben wäre. Zu dieser Annahme wurde er durch folgenden Versuch veranlaßt: Wenn das Salz mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entsteht eine Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, welches unter Aufblähen der Masse, die sich dabei nicht schwärzt, fortgeht. Wird aber das geschmolzene Salz aufgelöst und mit Salzsäure behandelt,

delt, so riecht es nach schwefliger Säure und gibt mit Chlorbarium nur halb so viel Niederschlag, als es geben sollte, wenn der Schwefel darin als Schwefelsäure vorhanden wäre. — Diese Angaben sind von dem grössten Interesse. Es ist jedoch für einen unpartheiischen Beurtheiler schwer, aus den angegebenen Thatsachen mit einiger Sicherheit ein Resultat über ihre Richtigkeit zu ziehen. So lange man nicht einsieht, wovon die Entwicklung von reinem Wasserstoffgas abhängt, oder wohin dabei die Kohle kommt, kann es, meines Erachtens, grössere Wahrscheinlichkeit haben, dafs die schweflige Säure durch Reduction von Schwefelsäure gebildet werde, als dafs bei $+ 350^{\circ}$ in einem Kalisalze chemisch gebundenes Wasser zurückbleibe. — Mit einem Worte, die Sache kann noch keineswegs als entschieden betrachtet werden.

Im Jahresh. 1834, p. 336., erwähnte ich eines Kalkerdosalzes, welches durch Zersetzung des Alkohols mit Chlor und Sättigen mit Kalkerde, oder durch Behandlung des Alkohols mit unterchlorigsaurer Kalkerde erhalten worden war. Hayes, welcher dieses Salz entdeckte, betrachtete es als eine Verbindung der Kalkerde mit Weinchlorwasserstoffsäure. Es ist hierauf von Schoedler *) untersucht worden, welcher fand, dafs, wenn es mit Kali zersetzt, dann abgedunstet und hierauf mit 35procentigem Alkohol behandelt wird, dieser Chlorkalium zurücklasse und essigsaures Kali auflöse, weshalb dieses Salz also das von Fritzsche entdeckte, im Jahresh. 1835, p. 155., beschriebene Doppelsalz von essigsaurer Kalkerde und Chlorcalcium zu sein scheint.

Weinchlor-
wasserstoff-
säure.

*) Annal. der Pharm. XIV, 38.

Weinarsenik-
säure.

Felix d'Arcet *) hat gefunden, daß die Arseniksäure in concentrirtem Zustande bei der Behandlung mit Alkohol eine Weinarseniksäure bildet, die der Weinphosphorsäure analog zusammengesetzt ist, nämlich $= \text{As} + 2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$. Das Nähere ist noch nicht bekannt geworden.

Xanthogen-
säure.

Zeise **) hat seine Versuche über die Xanthogensäure wieder aufgenommen; er hat ihre Sättigungscapacität und Zusammensetzung genügender, und durch eine Menge unter sich übereinstimmender Versuche bestimmt, welche die im vorigen Jahresberichte, p. 377., mitgetheilte Analyse des Kalisalzes vollkommen bestätigen. Das Resultat davon ist, daß die Xanthogensäure, so wie sie mit Basen in ihren von Wasser befreieten Salzen verbunden ist, besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefel	56,411	4	56,440
Kohlenstoff	31,930	6	32,169
Wasserstoff	4,508	10	4,377
Sauerstoff	7,151	1	7,014

Werden diese zusammengepaart, so erhält man $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} + 2\text{CS}^2$, d. h. eine Verbindung von einem Atom Aether mit 2 Atomen Schwefelkohlenstoff. Sie ist also eine der Weinschwefelsäure analoge Säure, mit dem Unterschiede, daß 2 Atome Schwefelsäure in der letztern ersetzt werden durch 2 Atome Schwefelkohlenstoff; sie ist Aetherschwefelkohlenstoff. Wird die Xanthogensäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure aus einer Lösung des xanthogensauren Kali's abgeschieden, was unter künstlicher Abkühlung ge-

*) L'Institut, No. 135. p. 394.

**) Poggend. Annal. XXXV. 487.

schehen muß, wenn die Säure sich erhalten soll; so erhält man sie in wasserhaltigem Zustande. Dieses bietet eine äußerst merkwürdige Zersetzungerscheinung dar, welche zugleich die oben angeführte Zusammensetzung auf die überzeugendste Weise darlegt. Sobald sie bis auf $+24^{\circ}$ erwärmt wird, fängt sie an trübe zu werden, erhitzt sich, geräth in's Kochen, und wenn der Versuch in einem Destillations-Apparate geschieht, so destillirt zuerst ein wenig reiner Schwefelkohlenstoff über, hierauf eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, und am Ende geht reiner Alkohol über. Diese Zersetzung geschieht eben sowohl mit Wasser, als wenn die Säure vorher mit Chlorcalcium davon befreit war; wenn aber Wasser zugegen ist, so geht Schwefelkohlenstoff allein über, und dann bei höherer Temperatur Weingeist. In diesem Falle wird der Alkohol aus dem chemisch gebundenen Wasser der Säure gebildet, indem sich dieses mit dem Aether verbindet. Es scheint ganz offenbar zu sein, daß der Aetherschwefelkohlenstoff sich mit oxydirten Basen verbindet, weil der Schwefel sonst nicht hinreichte, Schwefelkohlenstoff zu bilden. Seine Sättigungscapazität ist 7,014, oder gleich dem Sauerstoffgehalte des Aethers, und sein Atomgewicht = 1475,679. Diese Säure wird immer gebildet, wenn eine stärkere Base, z. B. Kali, sogar in kohlensaurem Zustande, auf eine Lösung des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol einwirkt. Aber sie wird aus alkoholfreiem Aether, worin Schwefelkohlenstoff aufgelöst ist, gebildet; ein Umstand, welcher mehr als hinlänglich den Unterschied zwischen chemischer Verbindung und bloßer Auflösung klar macht.

Außerdem hat er einige neue Untersuchungen in Betreff ihrer Salze angestellt. Das Kalisalz,

dessen Lösung zuerst über Chlorcalcium und hierauf über Schwefelsäure im luftleeren Raume verdunstet wird, bleibt wasserfrei zurück, und verliert in einer Temperatur bis zu $+200^{\circ}$ nichts an Gewicht; geht die Temperatur aber darüber, so entstehen daraus kohlen-saures Kali, Mercaptan und eine dem Thialäther sehr ähnlicher Körper. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes wird beim Kochen in einem Destillationsgefäße zersetzt, und dabei destilliren Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Alkohol über, während in der Retorte eine Lösung von kohlen-saurem und unterschwefligsaurem Kali zurückbleibt, die mit Kalium-Sulfocarbonat mit Ueberschuß an Basis vermischt ist. Eine Lösung in wasserfreiem Alkohol kann ohne Zersetzung bis zur Trockne abdestillirt werden; enthält der Alkohol aber nur 8 bis 10 Procent Wasser, so entsteht dadurch eine theilweise Zersetzung. Wird der Lösung im Wasser ein Ueberschuß von Kalihydrat zugefügt, so wird das Salz beim Kochen ebenfalls zersetzt, aber das was übergeht ist nur Mercaptan. Das Natronsalz kann krystallisirt erhalten werden, wenn seine Lösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunstet wird. Es bildet theils farblose, durchscheinende rhomboidische Tafeln, theils eine dem Eis ähnliche Masse. Wird diese letztere wieder aufgelöst und auf dieselbe Weise verdunstet, so liefert sie wohl ausgebildete, meist nadelförmige Krystalle. Das Barytsalz bleibt, wenn man wasserfreie Baryterde mit einer Lösung des Schwefelkohlenstoffs in wasserfreiem Alkohol schüttelt, und, dann die Lösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunsten läßt, als eine zähe Masse zurück, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter Aufblähen zu einem vollkommen harten Körper eintrocknet,

welcher zerrieben ein weißes Pulver gibt. Setzt man zu der zähen Masse ein wenig Wasser, so erstarrt sie zu einem Gewebe von Krystallen. Von mehr Wasser wird sie aufgelöst, und die Lösung gibt während des Verdunstens farblose Krystalle von wohl ausgebildeten Lamellen oder kleine Sternchen. Diese Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. Die zähe Masse scheint 1 Atom Wasser zu enthalten. Dieses Salz wird leicht zersetzt, nicht nur während des Abdunstens im luftleeren Raume, sondern auch bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen. Durch gelindes Erwärmen seiner Lösung in Wasser oder Alkohol wird es darin in kurzer Zeit gänzlich zersetzt. Das Kalksalz wird nur als eine firnissähnliche gummiartige Masse erhalten. Das Ammoniaksalz wird am besten durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes gebildet, entweder mit Salmiak, in welchem Falle die Salze in Alkohol aufgelöst werden, oder mit schwefelsaurem Ammoniak, wo die Lösung in Wasser geschieht. Es ist schwer, dasselbe in den trocknen Zustand zu bringen, weil dabei vieles zersetzt wird. Man dunstet die Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure ab, und behandelt den Rückstand mit Aether, um daraus die Producte der Zersetzung auszuziehen. Das Bleisalz wird durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Bleizucker in Alkohol erhalten. Es dauert einige Zeit, bevor es sich absetzt, dann aber krystallisirt es theils in Nadeln, theils in Gestalt einer Wolle aus. Die Bestandtheile dieses Salzes werden mit einer bemerkenswerthen Verwandtschaft zusammengehalten; verdünnte Schwefelsäure wirkt unbedeutend darauf. Eine concentrirtere bewirkt jedoch ziemlich bald eine deutliche Abscheidung von Schwefelkohlenstoff. Durch trocknes Schwefelwas-

serstoffgas wird es nicht im Mindesten verändert. In Wasser schwärzt es sich wohl zuletzt, wenn Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird, ohne daß sich aber bemerkbar eine Spur der Säure abscheidet. Dagegen wird es von Schwefelbasen zersetzt, so wie auch von Sulfhydraten, unter Bildung von Schwefelblei und einer Lösung von reinem Sulfocarbonat. Wird das Bleisalz mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser oder Alkohol erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz, und man erhält in der Lösung eine Portion Aetherschwefelkohlenstoff-Kali. Von einer sehr starken Lauge wird das Bleisalz aufgelöst, und die Lösung setzt dann beim Erhitzen Schwefelblei ab. Uebrigens ist das Schwefelblei, welches nach der Zersetzung mit Kali zurückbleibt, mit Bleioxyd untermischt. Das Bleisalz kann mit Wasser lange gekocht werden, bevor es anfängt sich zu schwärzen und zu zersetzen. Das gelbe Kupfersalz ist Oxydsalz, wiewohl es durch doppelte Zersetzung von Oxydsalzen hervorgebracht wird. Es widersteht der Zersetzung besser, als die meisten übrigen Salze.

Bromal. ... Löwig *) hat das Bromal (Jahresb. 1834, p. 339.) einer neuen Analyse unterworfen, und es mit dem Chloral ganz analog zusammengesetzt gefunden (Jahresb. 1836, p. 372.), nämlich so, daß es vorgestellt werden kann durch 1 Atom Formobromid und 2 Atome Kohlenoxyd. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	8,64	4	8,50
Wasserstoff	0,38	2	0,36
Sauerstoff	6,33	2	5,31
Brom	84,65	6	85,83

*) Poggend. Annal. XXXVI. 551.

Sein krystallisirtes Hydrat besteht aus 1 Atom Bromal und 4 Atomen Wasser, welches durch concentrirte Schwefelsäure daraus entfernt werden kann.

Bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreien Aether werden mehrere Producte erzeugt, die mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn man in dem Aether so viel Brom auflöst, als er aufzulösen vermag, und die Lösung 10 bis 12 Tage lang in einer verkorkten Flasche stehen läßt. Während dieser Zeit wird der Aether vollständig zersetzt, und bei der Destillation geht dann Bromwasserstoffäther, schwerer Bromäther, Bromwasserstoffsäure und sehr wenig Ameisensäure über. In der Retorte bleibt das Bromal durch etwas schweren Bromäther und Bromwasserstoffsäure verunreinigt zurück. Wird dieser Rückstand mit Wasser vermischt und 12 bis 24 Stunden lang in einer flachen Schale stehen gelassen, so wird der schwere Bromäther abgeschieden, während das Bromalhydrat in Krystallen anschießt.

Der Bromäther ist das specifisch schwerste von den dabei gebildeten Producten, und eben deswegen sehr leicht von den übrigen zu scheiden. Löwig läßt es unentschieden, ob er eine selbstständige Verbindung ist, oder ein Gemisch von mehreren. Er ist sehr flüchtig, besitzt einen angenehmen, durchdringenden Geruch, einen zucker süßen Geschmack, bricht das Licht sehr stark, sinkt in concentrirter Schwefelsäure unter, und kann von Wasser und Säure frei erhalten werden, wenn er mit kaustischem Kali geschüttelt und hierauf ein Paar Mal über wasserfreie Kalkerde rectificirt wird. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird er zersetzt, wobei Brom, welches frei wird, und eine andere Flüssigkeit überdestillirt. Wird er dampfförmig über glühende Kalkerde geleitet, so geht ein Gas über, wel-

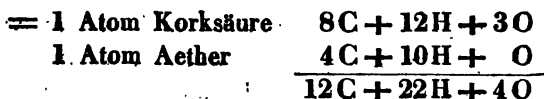
ches mit heller, leuchtender Flamme brennt, und in der Röhre erhält man Bromcalcium, welches durch ein wenig Kohle geschwärzt ist. Wird er mit verdünnter kaustischer Kalilauge gekocht, so entwickelt sich Formobromid, und die Flüssigkeit enthält Bromkalium und Ameisensaures Kali. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	9,20	4	8,52
Wasserstoff	1,36	8	1,39
Sauerstoff	8,50	3	8,37
Brom	80,94	6	81,72

Dies könnte die Formel $=C^4H^8O^3+Br^3$ geben. Die Frage ist nur, ob darin das Brom durch einen andern Salzbilder, durch Schwefel etc., ersetzt werden kann, was von Löwig nicht versucht worden ist.

Korksäure-
äther.

Boussingault *) hat einen Korksäureäther hervorgebracht, indem er 4 Theile Alkohol, 1 Theil Salzsäure und 2 Theile Korksäure zusammen erhitzte. Er bildete eine ölähnliche, farblose Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, einen schwachen Geruch und einen angenehmen Geschmack besitzt. Er kocht bei $+230^\circ$. Er besteht aus 62,7 Kohlenstoff, 9,6 Wasserstoff, und 27,6 Sauerstoff $=C^{12}H^{22}O^4$, aber ESu ist



Aldehyd.

Liebig **) hat die Destillationsproducte von Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein näher un-

*) L'Institut, No. 142. p. 27.

**) Annal. der Pharm. XIV. 133.

tersucht, und ist dabei zu einer sehr merkwürdigen Entdeckung gekommen, die zu wichtigen Folgerungen für die Lehre von den organischen Zusammensetzungen führen kann. Es ist bekannt, daß Döbereiner schon vor langer Zeit angab, daß aus dem obigen Gemische eine eigenthümliche Aetherart gebildet werde, die er Sauerstoffäther nannte, und daß Liebig bei der Untersuchung desselben fand, daß er eine Verbindung von 1 Atom Essigsäure und 3 Atomen Aether sei, die er deshalb Acetal nannte. Indessen zeigte Döbereiner, daß dabei zugleich noch etwas anderes gebildet werde, welches mit Ammoniak eine krystallisirende Verbindung bildete. Es ist die Untersuchung dieser Verbindung, welche zu Liebig's Entdeckung führte. Die Ammoniakverbindung enthält nämlich einen neuen Körper, welchen er Aldehyd nennt (von Alkohol dehydrogenatus). Dieser Körper wird hervorgebracht, theils wenn ein etwas verdünnter Alkohol mit oxydirenden Substanzen, z. B. mit schwefelsaurer Chromsäure, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, verdünnter Salpetersäure oder Chlor behandelt, theils, wenn Aether in Gasform durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet wird.

Die beste Bereitungsmethode ist folgende: 4 Theile 80procentigen Alkohols, 6 Theile Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser vermischt ist, und 6 Theile Braunstein werden mit einander bei sehr gelinder Wärme, und mit verschlössener und, weil das Aldehyd sehr flüchtig ist, stark abgekühlter Vorlage destillirt. Bei der Destillation wird wohl ein wenig Kohlensäuregas entwickelt, aber nicht mehr, als die übergehende Flüssigkeit aufgelöst enthalten kann. Wenn 6 Theile Flüssigkeit übergegangen sind, fängt das Destillat an sauer zu

werden. Dann beendigt man die Destillation. Man kann auch 1 Theil 80procentigen Alkohol mit 2 Theilen Wasser vermischen, das Gemisch mit Chlorgas sättigen und sich selbst überlassen, und, wenn darin der Chlorgeruch verschwunden ist, es auf dieselbe Weise destilliren; aber dieses ist wegen Abscheidung der dabei zugleich sich bildenden Salzsäure viel beschwerlicher.

Das Destillat wird in einer Retorte mit einem gleichen Gewicht Chlorcalcium vermischt und im Wasserbade umdestillirt, bis davon 3 Theile übergegangen sind. Diese 3 Theile werden aufs Neue mit einem gleichen Gewicht Chlorcalcium vermischt, und davon $1\frac{1}{2}$ Theile abdestillirt. Diese sind nun fast reines Aldehyd. Dieses Destillat wird mit seinem doppelten Volum Aether vermischt, und mit Ammoniakgas, welches man über grobes Pulver von geschmolzenem Kalihydrat streichen läßt, gesättigt. Bei der Sättigung mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, weshalb das Gefäß in kaltes Wasser gestellt werden muß. Die Absorption des Ammoniakgases geht so schnell vor, daß man den Gasentwickelungs-Apparat mit einem Sicherheitsrohre versehen muß, um das Zurücksteigen des Aethergemisches zu vermeiden. Allmählig bilden sich dann farblose Krystalle, welche sich in dem Aether absetzen. Wenn der Aether nach freiem Ammoniak riecht, ist die Operation beendigt, und das Salz wird herausgenommen und 2- bis 3mal mit reinem Aether abgewaschen. Dieses Salz ist nun Aldehyd-Ammoniak. Um daraus das Aldehyd zu scheiden, löst man 2 Theile davon in 2 Theilen Wasser auf, gießt die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte mit wohl schließender Vorlage, und setzt ein Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Was-

sers hinzu. Die Vorlage muss mit einer Kältemischung sehr stark abgekühlt werden; beim gelinden Erhitzen geht dann das Aldehyd mit einer Art von Aufbrausen über, und wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu kochen, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird nun über ein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, wobei das Gefäß unter dem Gemisch mit Chlorcalcium stark abgekühlt werden muss, wenn durch die Erhitzung, welche durch die Vereinigung des Chlorcalciums mit dem Wasser entsteht, nicht viel Aldehyd verloren gehen soll. Wird das Destillat dann nochmals über sein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, so bekommt man reines Aldehyd. Diese letztere Destillation muss beendet werden, wenn das Wasser im Wasserbade eine Temperatur von $+30^{\circ}$ erreicht hat.

Das reine Aldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ätherartigem, ersticken- dem Geruche, der bewirkt, dass man bei der Respiration der mit seinem Gas vermischten Luft einen augenblicklichen Krampf in den Brustmuskeln bekommt, so dass man nicht athmen kann. Sein spec. Gew. ist $= 0,79$, und sein Kochpunkt bei $+21^{\circ},8$. Es hat grosse Verwandtschaft zum Wasser, mischt sich damit in allen Verhältnissen und erhitzt sich damit. Chlorcalcium scheidet es größtentheils aus dem Wasser ab. Mit Aether kann es aus Wasser nicht ausgezogen werden. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Seine Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Es kann entzündet werden und brennt mit einer blassen Flamme. In Berührung mit Luft saugt es allmählig Sauerstoff ein und verwandelt sich damit in höchst concentrirte Essigsäure, was besonders dann

statt findet, wenn es dabei von fein zertheiltem Platin berührt wird. Es löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, ohne dafs es dabei irgend eine Veränderung zu erleiden scheint. Chlor und Brom bilden damit Wasserstoffsäuren, und, allem Anschein nach, Chloral und Bromal. Schwefelsäure wird davon geschwärzt und verdickt. Salpetersäure oxydirt es unter Entwicklung von Stickoxydgas zu Essigsäure. Mit einer gewissen Menge Silberoxyds verwandelt es sich in lampensaures, und mit noch mehr Silberoxyd in essigsaures Silberoxyd. Hierbei wird metallisches Silber reducirt. Von Kalihydrat wird es zersetzt, die Flüssigkeit wird bald trübe, und beim Erhitzen scheidet sich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche ein harzartiger Körper ab, den Liebig Aldehydharz nennt. Bisweilen erleidet das Aldehyd auch in hermetisch verschlossenen Röhren eine Art von Veränderung. Es füllt sich nämlich mit einem Netzwerk von feinen Krystallen, die ein bei $+100^{\circ}$ noch nicht schmelzbarer Körper sind, der sich ohne Rückstand in glänzenden Nadeln sublimirt. Diese Krystalle besitzen keinen Geruch, sind schwerlöslich in Wasser, in Alkohol aber und Aether leichtlöslich. Das übrig gebliebene Aldehyd hat sich dabei in eine andere, weniger flüchtige Flüssigkeit verwandelt, die dem Acetal gleicht; die Ursache dieser Veränderung, so wie der Vorgang dabei, ist noch nicht näher ausgemittelt worden.

Das Aldehyd hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,711	4	55,024
Wasserstoff	8,991	8	8,983
Sauerstoff	36,198	2	35,963

Das spec. Gew. des Aldehydgases ist $= 1,532$.

Aus den relativen Atomen berechnet, mit der Annahme, daß sich darin die Volumina der Bestandtheile von 4 zu 1 verdichtet haben, würde es = 1,53169 sein. Das Aldehyd hat ganz gleiche Zusammensetzung mit Essigäther ($= C^6 H^{16} O^4$), aber das Gas dieses letzteren ist nur halb so schwer. Im Uebrigen ist das Aldehyd Alkohol, der 4 Atome Wasserstoff verloren hat; daher sein Name.

Das Aldehyd-Ammoniak besteht, nach Liebig's Analyse, aus 1 Atom Aldehyd und 1 Doppelatom Ammoniak; es ist also klar, daß die angeführte Anzahl von Atomen die richtige ist. Ein Atom Aldehyd wiegt demnach = 555,666, und 1 Atom Aldehyd-Ammoniak = 770,140.

Das Aldehyd-Ammoniak wird erhalten, wenn man das Aldehyd mit trockenem Ammoniakgas vereinigt. Daraus entsteht dann eine feste krystallisirte Masse; aber es ist besser, das Aldehyd bei der Sättigung mit Aether zu verdünnen, weil die Krystalle viel Aldehyd einschließen, was dann nicht gesättigt werden würde. Man erhält es auch durch Sättigung der Lösung des Aldehyds im Wasser mit liquidem Ammoniak, und freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit. Am schönsten wird das Salz krystallisirt erhalten, wenn es bis zur Sättigung in Alkohol aufgelöst wird, worauf man die Lösung mit Aether mischt und in Ruhe läßt. Auch aus Acetal und Essigäther krystallisirt es sehr regelmäßig beim langsamen Erkalten. Es bildet spitze Rhomboëder, deren Endkanten einen Winkel von 85° machen. Die Endkanten werden oft durch quer abgestumpfte Flächen ersetzt. Die Krystalle sind farblos, glänzend, durchsichtig, stark lichtbrechend, besitzen die Härte des Hutzuckers, sind leicht zu pulvern, riechen terpeninartig, schmelzen zwischen $+70^\circ$ und $+80^\circ$,

und destilliren bei $+100^{\circ}$ unverändert über. Die Dämpfe desselben sind entzündlich und brennen. Es röthet Curcumapapier, und seine Lösung reagirt alkalisch. Von Wasser wird es in allen Verhältnissen aufgelöst, weniger leicht von Alkohol und wenig von Aether. An der Luft wird es, besonders unter Mitwirkung von Licht, gelb und riecht nach verbrannten Thierstoffen. Wird das gelbge-wordene Salz im Wasserbade destillirt, so geht reines Aldehyd-Ammoniak über, während eine braune Masse zurückbleibt, die essigsaures Ammoniak und eine andere Ammoniakverbindung enthält. — Durch Säuren wird das Aldehyd-Ammoniak zersetzt. So-gar Essigsäure scheidet das Aldehyd daraus ab.

Eine concentrirte Auflösung des Aldehyd-Ammoniaks gibt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen feinkörnigen Niederschlag, der in reinem Wasser löslich ist, der aber mit Alkohol, worin er schwerlöslich ist, gewaschen werden kann. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Aldehyd, Ammoniak, Silberoxyd und Salpetersäure, und enthält auf 1 Atom Silberoxyd 4 Atome Aldehyd. Der Gehalt von Ammoniak und Salpetersäure ist nicht bestimmt worden. Wird die Lösung desselben in Wasser erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab, während sich Aldehyd entwickelt.

Das Aldehyd hat die Eigenschaft, sich höher zu oxydiren, dabei aber sein Radical beizubehalten. Wir haben gesehen, daß es durch Sauerstoff in concentrirte Essigsäure verwandelt wird. Hierbei nimmt es 2 Atome Sauerstoff auf, und bildet damit wasserhaltige Essigsäure, denn $C^4H^8O^4 = C^4H^6O^3 + H$, was die Zusammensetzung der wasserhaltigen Essigsäure vorstellt.

Zwischen dem Aldehyd und der Essigsäure gibt es jedoch noch einen anderen Oxydationsgrad, welcher die schon vorher bekannte Lampensäure zu sein scheint, die nach diesen Versuchen wohl am richtigsten essige Säure, *Acidum acetosum*, genannt werden müßte. Liebig nennt sie Aldehydsäure, und hält sie noch nicht entschieden für essige Säure. Diese Säure wird gebildet, wenn man Aldehyd im Wasser löst, und die Lösung mit kleinen, nach und nach hinzugefügten Portionen Silberoxyds vermischt und erhitzt. Dabei wird das Silber reducirt, und das Glas bekleidet sich mit einem spiegelglänzenden Häutchen von Silber. Die Flüssigkeit enthält nun aldehydsaures Silberoxyd aufgelöst. Setzt man zu viel Silberoxyd hinzu, so wird auch dieses reducirt und essigsaures Silberoxyd gebildet. Alle diese Veränderungen erfolgen ohne die geringste Entwicklung irgend eines Gases. Aus dem aldehydsauren Silberoxyd kann man das Silberoxyd mit Barytwasser fällen, die Lösung filtriren, und so aldehydsaure Baryterde erhalten. Wird die aldehydsaure Baryterde mit dem gefällten Silberoxyd erhitzt, so entsteht essigsäure Baryterde und metallisches Silber.

Durch eine Vergleichung der Angaben über die Lampensäure und ihre Sättigungscapacität, hat es Liebig wahrscheinlich zu machen gesucht, daß Lampensäure und Aldehydsäure einerlei Säure sind. Inzwischen sind die Untersuchungen über diese neue Säure und ihre Eigenschaften, ungeachtet des außerordentlichen Interesses, welches die Resultate derselben in theoretischer Hinsicht besitzen würden, nicht so vollständig ausgeführt, daß daraus mit Zuverlässigkeit dieser Schlufs gezogen werden könnte.

Die einfachste Erklärungsart dieser Verhältnisse ist folgende:

Aldehyd ist entweder $C^4H^6O + H$
oder $C^4H^6O^2 + 2H$

Aldehydsäure ist entweder . $C^4H^6O^2 + H$
oder $C^4H^6O^3 + 2H$

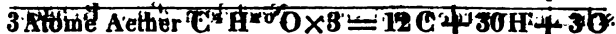
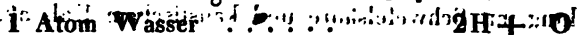
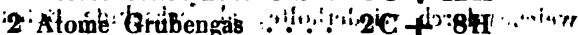
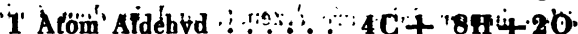
Essigsäure ist entweder . . . $C^4H^6O^3 + H$
oder $C^4H^6O^4 + 2H$

Aus diesen zwei verschiedenen Erklärungsarten, deren wir uns im Allgemeinen bei den wasserhaltigen Säuren bedienen können, gibt hier die letztere eine grössere Uebereinstimmung mit den Thatsachen, dadurch, daß die Annahme von 1 Atom fertig gebildeten Wassers in dem Aldehyd für weniger wahrscheinlich zu halten ist. Aber beide Erklärungsarten führen zur Annahme eines zusammengesetzten Radicals, desselben nämlich, welches in der Essigsäure enthalten ist, C^4H^6 , und welches in dem Aldehyd und in der Aldehydsäure mit bestimmten Submultiplen vom Sauerstoff der Essigsäure verbunden ist. Das Aldehyd ist dann nach der letzteren Hypothese ein Analogon vom Benzoylwasserstoff, welcher $= C^{14}H^{10}O^2 + 2H$.

In Betreff der Untersuchungen des harzähnlichen Körpers, welcher durch Einwirkung von Kalihydrat auf das im Wasser gelöste Aldehyd gebildet wird, muß ich auf die Abhandlung verweisen, zumal da über seine Eigenschaften und Zusammensetzung keine ganz bestimmten Resultate erhalten worden sind.

Liebig hat außerdem über die Producte, welche neben dem Aldehyd durch Zersetzung des gasförmigen Aethers in einem glühenden Porcellanrohr entstehen, verschiedene Versuche angestellt, und es sehr

sehr wahrscheinlich gemacht, daß aus 3 Atomen Aether gebildet werden:



Das Grubengas wird durch Zersetzung des ölbildenden Gases gebildet, welches einen Theil seines Kohlenstoffs absetzt, und dadurch eine grössere Menge von CH^4 gibt, als die Berechnung voraussetzt.

Die Nebenproducte bei der Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure und Braunkohle sind, außer Aldehyd, auch Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Essigäther, und eine Spur gewöhnlichen Aethers.

Die Producte der Zersetzung des Alkohols in Berührung mit Luft durch katalytischen Einfluß von Platin auf nassem Wege, sind: Acetal, Aldehyd, Essigsäure, und Essigäther. Liebig hat auch gezeigt, daß die Zusammensetzung des Acetals, vorgestellt werde durch 1 Atom Aldehyd und 1 Atom Aether. Die früher angegebene Zusammensetzung war drei Atome Aether und 1 Atom Essigsäure.

In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich die verschiedenen Resultate angeführt, welche Liebig und Dumas bei der Untersuchung des ätherartigen Körpers, der durch Vereinigung des ölbildenden Gases mit Chlor gebildet wird, erhalten haben (Jahresab. 1833, p. 289.). Er ist nun auf's Neue von Regnault*) untersucht worden, wel-

Öel des ölbildenden Gases.
Chloräther.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 301.

cher bestätigt, was zuerst Morin und hierauf Liebig gefunden hatte, daß nämlich neben dem Chloräther immer Salzsäure erzeugt, und in dem Chloräther andere Producte als diese gebildet werden, welche durch wiederholte, abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und kaustischem Kali abgeschieden werden müssen. Nachdem diese Reagentien nicht mehr darauf wirkten, fand er den Chloräther zusammengesetzt aus

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Wasserstoff	4,09	2	4,03
Kohlenstoff	24,21	1	24,65
Chlor	71,53	1	71,32

der Formel $C^2 H^4 + Cl$ entsprechend.

Bromäther.

Er hat ferner die ältere Erfahrung bestätigt, daß mit Jod und Brom dem Chloräther entsprechende Verbindungen erhalten werden können. Er tropfte Brom in ein Gefäß, in welches das aus 6 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol sich entwickelnde obbildende Gas geleitet wurde; dieses Gas wurde aber durch vorheriges Durchleiten durch Schwefelsäure, und hierauf durch eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali gereinigt. Das Brom verwandelte sich sehr schnell in Bromäther, wobei aber ebenfalls Bromwasserstoffsäure und andere Producte entstanden, die durch eine wiederholte und abwechselnde Umdestillation mit concentrirter Schwefelsäure und Baryterde fortgeschafft werden mußten. Anfanglich schwärzte sich die Säure von dem Bromäther sehr stark, bei der letzten Rectification damit erhielt sie sich aber fast farblos. Der Bromäther besitzt folgende Eigenschaften: Er bildet eine farblose, dünne Flüssigkeit von süßlichem Geschmack und angenehmem ätherartigen Geruch, wie der Chlor-

äther. Er macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck. Bei $+21^{\circ}$ hat er ein spec. Gew. $\approx 2,164$. Sein Kochpunkt ist bei $+129^{\circ},5$ und $0^{\circ},762$ Druck. Zwischen -12° und -15° erstarrt er und sieht dann aus wie Camphor. Sein Gas hat ein spec. Gew. $\approx 6,485$. Der Bromäther wird nicht durch concentrirte Schwefelsäure, oder durch Kalihydrat zersetzt, wie man aus dem Reinigungsproceß ersieht; ist aber das Kali in Alkohol aufgelöst, so wird er davon auf eine Weise zersetzt, die ich weiter unten anführen werde. Ein Ueberschuß von Brom zersetzt ihn selbst nicht bei Mitwirkung des Sonnenlichts. Chlor zersetzt ihn erst, wenn das Gemisch der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; die Flüssigkeit wird dann gelb, es entwickeln sich saure Dämpfe, aber es setzt sich dabei nichts Krystallinisches ab. Von Kalium wird er schon in der Kälte zersetzt; bei Unterstützung von Wärme erfolgt die Zersetzung mit Explosion. Bei der Analyse fand er den Bromäther nach der Formel $C^4H^8 + Br$ zusammengesetzt, nämlich aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Wasserstoff	2,20	2	2,159
Kohlenstoff	12,71	1	13,223
Brom	85,09	1	84,618

In Betreff des Jodäthers fand Regnault, daß Jodäther. es zu seiner Bildung nicht der Mitwirkung des Sonnenlichts bedarf, wenn das Jod in einem langhalsigen Kolben bei einer Temperatur von $+50^{\circ}$ bis $+60^{\circ}$ erhalten wird, während man ölbildendes Gas hineinleitet. Dann verbindet sich das Jod damit, es schmilzt, und in den höhern Theilen des Glaskolbens sublimiren sich gelbe Nadeln, die freies Jod enthalten, von dem ölbildenden Gase aber allmählig

farblos werden. Sie werden leicht gelb, wenn sie nach der Behandlung mit alkalischem Wasser getrocknet werden. Régnault gibt vom Jodäther folgende Beschreibung: Er bildet seidenglänzende, weiße Nadeln, die einen durchdringenden, ätherartigen Geruch besitzen, der die Augen reizt und Kopfschmerz verursacht. Er zersetzt sich von selbst, auch im luftleeren Raume, und das Tageslicht beschleunigt seine Zersetzung bedeutend. Er schmilzt bei $+73^{\circ}$. Bei einer etwas höheren Temperatur wird er braun, und wird dann völlig zersetzt. Von Wasser wird er nicht aufgelöst, von Alkohol aber wird er, wiewohl weniger als der Bromäther, aufgelöst. Auch Aether löst ihn auf, und läßt ihn beim Verdunsten in gelb werdenden Krystallen zurück. Chlor und Brom zersetzen ihn in Chlor- und Bromjod, und in die ihnen entsprechenden Aetherarten. Kalium zersetzt ihn in der Kälte. Kalihydrat im Wasser wirkt nicht darauf. Mit einem gleichen Resultate sind diese Verbindungen auch von Felix d'Arce^{*)} analysirt worden.

Bemerkenswerth ist es, daß bei den Untersuchungen, die mit diesen Verbindungen angestellt worden sind, zwei Umstände unerklärt gelassen wurden, nämlich zu erforschen, welche Substanzen neben diesen Aetherarten bei der Einwirkung des ölbildenden Gases auf die Salzbilder erzeugt werden; denn wenn es angeht sie zu zerstören, so müßten sie auch wohl abgeschieden werden können; auch verdiente es wohl näher bestimmt zu werden, ob das ölbildende Gas, auf eine andere Weise hervorgebracht, dieselben Nebenproducte liefert, wie das aus dem Alkohol, weil es möglich ist, daß das Gas

^{*)} L'Institut, No. 105.

aus Alkohol flüchtige Verbindungen eingemischt enthält, welche von Schwefelsäure, Kali und Chlorkalcium daraus nicht abgeschieden werden, und welche mit dem Chlor die beobachteten Nebenproducte hervorbringen. Der andere Umstand aber ist der, daß es nicht versucht worden ist, den Chloräther mit Schwefelbasen, Cyansalzen, Silberoxyd u. s. w. zu zersetzen, um zu finden, ob die Salzbilder durch Schwefel, Sauerstoff u. s. w. substituirt werden können.

Regnault fand ferner, daß, wenn diese Aetherarten mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt werden, sie dadurch zersetzt werden. Dabei wird ein Kaliumsalz gebildet, welches niederfällt, und, wenn das Gemisch gelinde erhitzt wird, ein ätherartig riechendes Gas daraus entwickelt, welches zu einer eigenthümlichen Aetherart verdichtet werden kann. Aus 2 Atomen Chloräther entstehen 1 Atom Chlorkalium und 1 Atom des neuen Aethers. 2 Atome Wasserstoff reduciren dabei 1 Atom Kali zu Kalium, welches sich mit 1 Doppelatom Chlor vereinigt, dann bleibt 1 Atom eines Körpers übrig, welcher aus $C^4H^6 + Cl$ besteht, und in welchem das Chlor durch eine proportionale Menge von Jod und Brom ersetzt werden kann. Es ist klar, daß darin das Radical der Essigsäure, C^4H^6 , mit den Salzbildern verbunden ist, die einem Atom Sauerstoff in dem Aldehyd, $C^4H^6O + H$, entsprechen, wenn daraus das Wasser abgeschieden ist. Sie sind also das Chlorür, Bromür und Jodür des Radicals der Essigsäure, und können consequenterweise Essigchlorür, Essigbromür und Essigjodür genannt werden, wobei die Namen Essigsuperbromür und -superbromid in Bereitschaft sind für die den höheren Oxydationsgraden entsprechenden Chlorver-

Essigchlorür,
Essigbromür
und Essigjodür.

*trocknen
Destillation.
Holzäther.*

suchungen über Holzspiritus und Holzäther, wovon ich im letzten Jahresberichte, p. 377., die Hauptresultate mittheilte, nun ausführlich mitgetheilt. Zu dem angeführten höchst interessanten Beispiel der gleichen procentischen Zusammensetzung des essigsauren Holzäthers mit dem ameisensauren Weinäther haben sie noch den ameisensauren Holzäther $= C^2H^6O + C^2H^2O^2 = C^4H^8O^3$, als gleich zusammengesetzt mit wasserhaltiger Essigsäure $= C^4H^6O^3 + H = C^4H^8O^3$, hinzugefügt. Im Uebrigen haben sie, als Alternative, die Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen aufgestellt, nach welcher ich sie im vorigen Jahresberichte betrachtet habe.

Bei ihren Versuchen, schwefelsauren Holzäther mit harnbenzoësaurem Kalk zu destilliren, erhielten sie nur benzoësauren Holzäther; ein Umstand, der dafür zu sprechen scheint, daß die Harnbenzoësäure eine von den Säuren ist, die aus einer Säure und einem organischen Oxyde bestehen, welches letztere mit in die Salze geht, welche die Säure mit Basen bildet. Es ist schade, daß Dumas und Peligot das zurückbleibende Kalksalz nicht weiter untersucht haben, welches vielleicht schwefelsäure Kalkerde enthielt, verbunden mit demselben organischen Oxyde, womit vorher die Benzoësäure verbunden war.

Dumas und Peligot *) haben später gefunden, daß bei der Destillation des schwefelsauren Holzäthers mit Fluorkalium, welche sich in einem Glasgefäße anstellen läßt, Holzäther-Fluorür als Gas übergeht, so daß dieses über Wasser, welches davon jedoch sein 1,66 faches Volum absorbirt, aufgefangen werden kann. Dieses Gas besitzt einen an-

*) Annal. der Pharm. XV. 60.

genehmen ätherartigen Geruch, ein spec. Gew. von 1,186, und 1 Volum davon enthält also 1 Volum Fluorwasserstoffsäure und 1 Volum Methylengas *). Es brennt wie Alkohol und entwickelt dabei Fluorwasserstoffsäure.

Wenn schwefelsäurehaltiges Weinöl mit Fluorkalium erhitzt wurde, so erhielten sie auch ein brennbares Gas, von dem sie glauben, daß es Weimäther-Fluorür sein könnte.

Kane **) hat mehrere holzätherschwefelsaure Salze untersucht, und seine Analysen stimmen mit denen von Dumas und Peligot vollkommen überein.

Holzäther-
schwefelsaure
Salze.

Er bereitet sie auf die Weise, daß er gleiche Gewichtstheile Holzgeist und concentrirte Schwefelsäure mischt, wohl durchschüttelt, dann die Säure mit kohlensaurer Baryterde oder mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, die Lösung filtrirt und sie hierauf genau durch ein schwefelsaures Salz mit der Base, deren Salz er darzustellen wünscht, zersetzt.

Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln. Es ist zerfließlich, gibt bei der trocknen Destillation Wasser, schwach

*) Auf diesen Umstand stützen sie eine Berechnung der Zusammensetzung des Fluorwasserstoffgases nach Volumen, zu $\frac{1}{2}$ Volumen Fluor und $\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoffgas, mit dem Bemerkens, daß dieses der erste entscheidende Beweis dafür sei. Da aber weder das Methylengas gewogen, noch überhaupt seine Existenz bewiesen ist, und noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung des Aethers, als die übrige, gleich richtig sein kann, so ist es klar, daß diese Versuche nicht entscheidender sind, als andere, wiewohl im Uebrigen alle Analogie dafür spricht, daß die Fluorwasserstoffsäure diese Zusammensetzung habe.

**) Lond. and Ed. Phil. Mag. VII. 397.

felsauren Holzäther, wenig schweflige Säure, und läßt ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Kohle zurück. Es enthält 6 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Das Kalkerdesalz krystallisirt in Octaëdern, ist zerfließlich und enthält im krystallisirten Zustande kein Wasser. Das Bleioxydsalz krystallisirt in langen Prismen, die an der Luft zerfließen. Es wird leicht in schwefelsauren Holzäther und schwefelsaures Bleioxyd zersetzt. Es enthält $4\frac{1}{2}$ Proc. oder 1 Atom Krystallwasser. Unter gewissen, aber noch nicht erkannten Umständen krystallisirt es mit 2 Atomen Wasser, und ist dann mit dem Baryterdesalz isomorph. Kane hat auch die Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Talkerde, Thonerde, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Kupferoxyd gebildet, aber noch nicht beschrieben. Alle diese enthalten Krystallwasser, welches sie beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren.

Im letzten Jahresberichte erwähnte ich, daß Dumas und Peligot einen Holzätherschwefelkohlenstoff hervorgebracht hätten. Die Analogie des Holzgeistes mit dem Weinalkohol ist dadurch noch auffallender geworden, daß Gregory *) ein Holzäthermercaptan entdeckt hat. Dieses erhält man durch Vermischung einer concentrirten Lösung der holzätherschwefelsauren Kalkerde von 1,25 specifischem Gewicht mit einer gleich concentrirten Lösung des Kalium-Sulfhydrats und Destillation mit stark abgekühlter Vorlage. In die Vorlage gießt man eine wenig concentrirte Kalilauge, um davon das sich entwickelnde Schwefelwasserstoff aufsaugen zu lassen. Die überdestillirte Flüssigkeit wird von der Lauge abgenommen und über Chlorcalcium rectificirt.

*) Annal. der Pharm. XV. 239.

cirt. Das erhaltene Mercaptan ist sehr flüchtig und riecht wie das Weinäthermercaptan, aber unangenehmer. Es kocht bei $+21^{\circ}$, schwimmt auf Wasser, worin es sich etwas auflöst. Mit essigsaurem Bleioxyd gibt es einen gelben Niederschlag. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich zu einem weissen Körper, welcher aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alkohol in glänzenden Blättern krystallisiert, die bei $+100^{\circ}$ nicht schmelzen.

Felix d'Arcet *) hat gefunden, dass die Benzoësäure, wenn sie in Dampfform durch ein glühendes eisernes Rohr über Eisen geleitet wird, ein gelbes Oel gibt, welches bei der Umdestillirung im Wasserbade einen theerähnlichen Körper zurücklässt, während das Ueberdestillirte Benzin ist. Das Benzin erhält man auch durch Destillation des benzoësauren Kali's mit arseniger Säure.

Benzin.

Ein mit dem Benzin ganz gleich zusammengesetzter Körper wird erhalten, wenn man Camphor in Dampfform durch ein glühendes Rohr über Eisen leitet; aber die erhaltene Flüssigkeit ist gelblich, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen aromatischen Geruch, der nicht im mindesten dem Camphor ähnlich ist. Sie ist leichter wie Wasser, und kocht erst bei $+140^{\circ}$. Sie ist also nicht Benzin, welches bei $+80^{\circ}$ kocht; aber sie besteht, gleichwie dieses, aus 92,35 Kohlenstoff und 7,65 Wasserstoff.

Mitscherlich **) hat das im vorigen Jahres-Chlorbenzin. berichte, p. 433., angeführte Chlorbenzin etwas näher untersucht, und gefunden, dass, wenn Benzin in eine grössere Flasche gegossen und Chlorgas hineingeleitet wird, während die Sonne darauf scheint,

*) L'Institut, No. 105.

**) Poggend. Annal. XXXV. 370.

sich das Benzin mit dem Chlor unter Wärmeentwicklung verbindet, und das Chlorgas so lange absorbiert, bis es damit gesättigt ist, indem es sich dabei in einen krystallisirten Körper verwandelt. Das Chlorbenzin ist unlöslich im Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löslicher in Aether, nach dessen Verdunstung es regelmäßig krystallisirt zurückbleibt. Es schmilzt bei $+132^{\circ}$, erstarrt aber erst wieder bei $+125^{\circ}$, wenn die Temperatur schnell auf $+132^{\circ}$ steigt. Bei $+288^{\circ}$ destillirt es zum Theil unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich dabei in Salzsäure und eine neue Chlorverbindung. In Benzin ist es leichtlöslich. Es besteht aus 25,14 Kohlenstoff, 2,06 Wasserstoff und 72,8 Chlor, nach Mitscherlich's Analyse, die also ganz mit der von Peligot im vorigen Jahresbericht angeführten übereinstimmt. In Gasform besteht es aus 1 Volum Benzingas und 1 Volum Chlorgas $= \text{CH} + \text{Cl}$. Bei seiner Bildung erzeugt sich keine Chlorwasserstoffsäure. Eine geringe Menge wird zwar dabei bemerkt, aber diese scheint von der Bildung der folgenden Verbindung herzuführen.

Chlorbenzid. Wenn Chlorbenzin in einem langhalsigen Glaskolben, worin die Dämpfe sich wieder verdichten und zurückfließen können, erhitzt wird, so zersetzt es sich allmählig in Salzsäuregas, welches fortgeht, und in eine nicht mehr krystallisirende flüssige Verbindung, die zurückbleibt. Diese Verbindung hat den Namen Chlorbenzid erhalten. Am leichtesten wird sie durch Destillation eines Gemisches von Chlorbenzin mit Baryterdehydrat oder Kalkerdehydrat im Ueberschuß erhalten. Als Destillat erhält man dann ein wenig Wasser und eine ölarartige Flüssigkeit, die durch erneuerte Destillation mit Baryterde oder Kalkerde sich nicht mehr verändert,

und welche also das Chlorbenzid ist. Das Chlorbenzid ist farblos; sein Geruch und Geschmack ist nicht angegeben; sein spec. Gew. = 1,457 bei + 7°; Es kocht bei + 210°, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, Alkohol, Benzin u. s. w. Von Säuren, Alkalien, Chlor und Brom wird es nicht verändert. Es besteht aus 39,91 Kohlenstoff, 1,60 Wasserstoff und 58,47 Chlor = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Das Chlorbenzin hat also die Hälfte seines Wasserstoffs und die Hälfte seines Chlors verloren. Es ist Chlorbenzin, wenn man ein Doppelatom Kohlenstoff dazu legt.

Wenn man die Zusammenetzung dieser Verbindung mit der andern vergleicht, die Mitscherlich, unter den Namen: Sulfobenzid, Nitrobenzid u. s. w., bekannt gemacht hat, in welchen allen eine Verbindung von 12 Atomen Kohlenstoff und 10 Atomen Wasserstoff enthalten ist, so verwundert man sich über den Namen Chlorbenzid, den er einem Körper gegeben hat, der aus 4 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht. Er muß nothwendig zu einer ganz andern Klasse von Verbindungen gehören, und darf also nicht durch den Namen mit Verbindungen zusammengestellt werden, zu welchen er nicht gehört. Wenn Meister in der Wissenschaft keine besondere Aufmerksamkeit auf die Benennung der Körper verwenden, was soll man dann in dieser Beziehung von den weniger Scharfsinnigen erwarten!

Das Brom verhält sich zum Benzin ganz so; wie das Chlor. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur und ohne Einfluß des Sonnenlichts löst sich das Brom in dem Benzin auf, und kann zum größten Theil davon wieder abdestillirt werden; unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen verwandelt es sich aber

Brombenzin
und
Brombenzid.

damit in eine feste Verbindung, die im Wasser unlöslich ist, sich aber auflöst in Alkohol und Aether, wiewohl viel weniger, als Chlorbenzin. Es wird beim Erhitzen auf dieselbe Weise, wie dieses, zersetzt, und liefert Bromwasserstoffsäure und Brombenzid. Durch Erhitzen mit Kalkerde oder Baryterde wird es ganz und gar in Brombenzid verwandelt, welches eine Flüssigkeit ist, die einen intensiveren Geruch besitzt, als Chlorbenzid. Wenn man bedenkt, daß Körper, die auf einander Verwandtschaft haben, sich gern verbinden, wenn sie sich in flüssiger Form durchdringen, so muß es offenbar sein, daß das, was wir hier Chlor- oder Brombenzin nennen, kein Benzin enthält. Richten wir unser Augenmerk auf die Vereinigungsverhältnisse, welche bei der Bildung der Benzide statt finden, so finden wir, daß das Benzin nicht aus einer geringeren Anzahl von einfachen Atomen bestehen kann, als $C^{12}H^{12}$; indem es sich wohl nicht denken läßt, daß mehrere Atome unzersetzten Benzins sich mit dem Producten eines zersetzten Atoms vereinigen werden. Dagegen zeigt das Gewicht eines Doppelatoms Chlor an, welches das Atomgewicht des in dem Chlorbenzid mit dem Chlor verbundenen Körpers ist, nämlich C^2H^2 . Dabei erkennt man, daß der Einfluß des Lichts die Wirkung des Chlors unterstützen mußte, um, wenn ich so sagen darf, 1 Atom Benzin in 6 Atomen C^2H^2 , oder vielleicht in 3 Atome C^4H^4 zu zerstückeln. Diese einfachen Verhältnisse von C^2H^2 und C^4H^4 sind sicher Theile von ganz anderen Verbindungsgliedern, deren übrige Glieder vielleicht bald aufgefunden werden. Das Chlorbenzid könnte ein Chlorid des Radicals der Citronensäure sein $= C^4H^4 + 2Cl$, welches einem möglicherweise existirenden Oxyde

$= C^4 H^4 + 2 O$ entspräche. Wenn die Reihe, zu welcher diese Verbindungen gehören, künftig bekannt geworden ist, ist es noch früh genug, ihre wissenschaftlichen Namen zu bestimmen.

Korksäure,
destillirt mit
Kalkerde
Bernstein-
säure, destil-
lirt mit Kalk-
erde.

Boussingault*) hat die Korksäure mit Kalk-
erde im Ueberschuss destillirt, und dabei unter den
Destillationsproducten ein Oel erhalten, welches sich
im Allgemeinen den flüchtigen Oelen gleich verhält.
Es besitzt einen starken, aromatischen Geruch, wird
bei -112° nicht fest, und kocht bei $+186^\circ$ in der
Gasform. Wägt es 4,392. Nach Boussingault's
Analyse besteht dieses Oel aus 56,6% Kohlenstoff,
10,8 Wasserstoff und 12,6 Sauerstoff, dem Formel
 $C^8 H^{10} O$ entsprechend. Dagegen die Formel der
Korksäure $C^{12} H^{14} O^4$ ist, worin es klar, dass
dieses Oel der erste Oxydationsgrad des Radicals
der Korksäure ist. An der Luft nimmt es Sauer-
stoff auf und wird sauer. Durch Salpetersäure wird
es in Korksäure verwandelt. Es verhält sich also
zur Korksäure, wie das Aldehyd. zur Essigsäure.
Ich werde auf diesen Gegenstand vielleicht in einem
künftigen Jahresbericht wieder zurückkommen, wenn
die Beschreibung der Versuche erst mehr detaillirt
worden sein wird.

Felix d'Arcet**) hat trocknen bernsteinsau-
ren Kalk destillirt, und dabei eine kleine Menge
(von 100 Gr. Salz nicht mehr als 0,2 Gr.) eines
farblosen, ölähnlichen Körpers erhalten, den er
Sirocin genannt hat, welcher aber, da er nur in so
geringer Menge erhalten wurde, nicht anders zu be-
trachtet ist, als ein zufälliges Product. Er fand ihn
zusammengesetzt aus 80,41 Kohlenstoff, 9,53 Was-

Bernstein-
säure, destil-
lirt mit Kalk-
erde.

*) L'Institut, No. 142. p. 27.

**) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 297.

serstoff und 10,06 Sauerstoff, welches der Formel $C^{12}H^{12}O$ ($=C. 79,3, H. 10,35, O. 10,38$) entspricht. Er steht also in keinem solchen Verhältnisse zur Bernsteinäure, wie das Benzol und der oben erwähnte Körper zu jeder ihrer Säuren.

Stärke,
Zucker und
Gummi
destillirt mit
Kalkerde.

nach Fresny *) hat Zucker, Stärke und Gummi mit Kalkerde destillirt, und gefunden, daß sie dieselben Produkte gaben. Er rüht 1 Theil Zucker zum feinsten Pulver, und vermischte es mit 8 Theilen ebenfalls fein zerriebenen ungelöschten Kalks. — Die Vermischung muß deswegen sehr innig bewirkt werden, damit kein Zucker ohne den Einfluß der Kalkerde durch die Hitze zersetzt werde. Hierzu wendete er nicht weniger als 500 Grammen Zucker an. Die Retorte muß noch zweimal so groß sein, als das Volum des Gemisches beträgt. Man erhitzt langsam, weil die Zersetzung bei einer nicht hohen Temperatur anfängt, und, wenn sie einmal eingeleitet ist, die Masse durch das Löschen der Kalkerde sich von selbst so erhitzt, daß die Destillation ganz heftig und ohne unsere Erhitzung vor sich geht. War die Vermischung vollkommen geschehen, so entwickelt sich kaum eine Spur von brennbaren Gasen, und das Destillat ist ein gelblicher, ölartiger Körper von etwas ätherartigem Geruch. Das Uebergegangene besteht aus 2 Substanzen, welche durch Wasser geschieden werden können, welches die eine davon, die Spiritus pyroaceticus, oder das Aceton der Franzosen ist, auflöst und die andere zurückläßt. Aus dem Wasser wird dann das Aceton erhalten, wenn es destillirt und das Destillat mit Chlorcalcium behandelt wird. Dieses Aceton hat

*) Annales de Ch. et de Ph. LXIX. 5.

hat ganz dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das aus essigsauren Salzen erhaltene.

Den in Wasser nicht löslichen Theil hat er Metaceton. Metaceton genannt. Um dieses von Aceton zu befreien, wird es destillirt. Das zuerst Uebergehende enthält Aceton und Wasser, und wird abgenommen. Man prüft das Uebergehende, und wenn sein Volum durch Wasser nicht mehr vermindert wird, legt man eine neue Vorlage vor. Dann läßt man das Destillat 2 oder 3 Tage über Chlorcalcium stehen, worauf es abgenommen und rectificirt wird. Es bildet nun eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, Aether und Aceton, und kocht bei $+84^{\circ}$. Es ist nicht leicht von Aceton völlig zu befreien, so daß es dazu mit Wasser wiederholt geschüttelt werden muß. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,60	6	73,7
Wasserstoff	10,04	10	10,0
Sauerstoff	16,36	1	16,3

Es ist also klar, daß bei dieser Zersetzung des Zuckers nur Wasser, Kohlensäure, Aceton und Metaceton auf folgende Weise entstehen:

3 At. Aceton	$C^3H^6O \times 3 =$	$9C + 18H + 3O$
3 At. Kohlensäure	$C \quad O^2 \times 3 =$	$3C \quad + 6O$
2 At. Wasser	$H^2O \times 2 =$	$4H + 2O$
1 Atom Zucker	$= 12C + 22H + 11O$	
3 At. Metaceton	$C^6H^{10}O \times 3 =$	$18C + 30H + 3O$
6 At. Kohlensäure	$C \quad O^2 \times 6 =$	$6C \quad + 12O$
7 At. Wasser	$H^2O \times 7 =$	$14H + 7O$
2 Atome Zucker	$= 24C + 44H + 22O$	

Die Stärke gibt das Metaceton im größeren Verhältnisse als der Zucker, und Gummi gibt mehr Aceton als Metaceton. Das Aceton kann durch Hinführen über gelinde erhitzte Kalkerde nicht in Metaceton verwandelt werden.

Destillation
von Harz mit
und ohne
Kalkerde.

Fremy hat ferner Harz, theils für sich, theils in Verbindung mit Kalk destillirt. Er schmolz das Harz vorher so lange, bis alles darin enthaltene Terpentinöl daraus ausgetrieben war, und unterwarf es hierauf der Destillation. Bei der Destillation in gelinder Hitze gibt es ein etwas dickliches, gelbliches Oel, welches durch Umdestilliren gereinigt werden kann. Dieses Oel ist farblos, beinahe ohne Geruch und Geschmack, dickflüssig, kocht bei $+250^{\circ}$, ist unlöslich im Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Es reducirt Bleioxyd, womit es gekocht wird, wird nicht von Kalihydrat zersetzt, zersetzt die Salpetersäure und verwandelt sich dabei in einen gelben, harzähnlichen Körper. Es brennt wie ein fettes Oel, aber vielleicht mit etwas mehr Rauch. Fremy nennt es Resinein. Er fand es zusammengesetzt aus:

Resinein.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,6	20	84,4
Wasserstoff	10,7	30	10,3
Sauerstoff	4,7	1	5,3

Bei der Annahme, daß die Zusammensetzung des Harzes $= C^{20}H^{32}O^2$ ist (im Vorhergehenden haben wir gesehen, daß sie ist $= C^{20}H^{30}O^2$), glaubt er, daß das Harz bei der trocknen Destillation nur in Wasser und Resinein verwandelt würde. Bei der corrigirten Zusammensetzung kann aber dieser Schluss nicht richtig sein.

Wird aber das Harz mit Kalkerde oder mit Kalkerdehydrat in denselben relativen Verhältnissen, wie bei dem Zucker angeführt worden ist, destillirt, so erhält man Wasser und ätherartig riechendes Oel. Dieses Oel wird dann in einem Oelbade, dessen Temperatur bei $+160^{\circ}$ so lange unterhalten wird, als noch etwas übergeht, umdestillirt. Der Rückstand dabei ist ein mit Brandharz untermischtes Resinein. Resinon.

Das Ueberdestillirte besteht aus 2 besonderen Flüssigkeiten, die auch Terpentinöl enthalten können, wenn dieses vorher nicht völlig ausgetrieben worden war. Man erkennt dieses dadurch, daß sie von Alkohol, mit Hinterlassung von Terpentinöl, aufgelöst werden. Diese beiden Flüssigkeiten können nur durch Destillation geschieden werden, auf die Weise, daß man das besonders auffängt, was zuerst übergeht, und ebenso das, was zuletzt kommt. Die flüchtigere von diesen hat den Namen Resinon erhalten. Sie ist eine farblose, ätherartige, dünne Flüssigkeit, die einen starken, ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, bei $+78^{\circ}$ kocht, wie Alkohol brennt, in Wasser unlöslich ist, sich aber auflöst in Alkohol und Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,6	10	78,3
Wasserstoff	11,6	18	11,5
Sauerstoff	9,8	1	10,2

Die weniger flüchtige Flüssigkeit hat er Resineon genannt. Resineon. Sie ist weniger dünnflüssig, schmeckt weniger brennend, kocht erst bei $+148^{\circ}$, und ist weniger leichtlöslich in Alkohol als Resinon. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	85,07	29	85,23
Wasserstoff	11,20	46	11,05
Sauerstoff	3,73	1	3,71

Fremy berechnet, daß 2 Atome Harz = $C^{40}H^{64}O^4$ gleich sind $C^{10}H^{16}O + C^{29}H^{46}O + CO^2$; wenn aber die Analyse des Harzes um 4 Atome Wasserstoff unrichtig ist, so ist diese Aufstellung ohne Werth.

Camphor mit
Kalkerde de-
stillirt.

Nach der älteren Analyse des Harzes war der Camphor damit isomerisch. Dieser Umstand veranlaßte Fremy, welcher die neuen Analysen des Harzes noch nicht kannte, zu versuchen, ob der Camphor nicht gleiche Destillations-Producte liefere, was er aber nicht bestätigt fand. Er leitete die Dämpfe von Camphor durch Kalkerde, die bis zum dunkeln Glühen erhitzt war. (Bei höherer Temperatur entstehen ganz andere Producte: Naphthalin, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas.) Dabei erhielt er ein schwach gefärbtes Oel, welches er durch Rectification reinigte. Es ist nun farblos, leichtflüssig, besitzt einen eigenthümlichen, starken, charakteristischen Geruch, der aber nicht im Mindesten camphorartig ist, kocht bei $+75^{\circ}$, und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Es erhielt den Namen

Camphron.

Camphron und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	85,90	30	86,1
Wasserstoff	10,24	44	10,3
Sauerstoff	3,86	1	3,6

Drei Atome Camphor geben 2 Atome Wasser und 1 Atom Camphron:

1 Atom Camphron . . . = $30\text{C} + 44\text{H} + \text{O}$

2 Atome Wasser . . . = $4\text{H} + 2\text{O}$

3 At. Camphor $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^2 \times 3 = 30\text{C} + 48\text{H} + 3\text{O}$

Koene *) hat gefunden, daß der Theer, welcher aus dem Torf erhalten wird, viel mehr Kreosot als der Theer aus Tannenholz liefert. Er erhielt aus 1 Pfund dieses Theers 10 Drachmen gereinigten Kreosots. Der Theer wird destillirt, und wenn das Destillat nicht mehr auf Wasser schwimmt, wird es zur Kreosothbereitung aufgesammelt. Gegen das Ende wird es dicklich von Naphthalin. Es wird ausgeschmolzen, und 12 Stunden lang auf einer kalten Stelle gelassen, worauf das Naphthalin auskrySTALLISIRT ist. Dann wird das Flüssige abgepresst. Das Naphthalin wird bis zu seiner Schmelzung mit Holzessig erhitzt. Die abgekühlte Holzsäure enthält Kreosot aufgelöst. Sie wird mit kohlen-saurem Kali gesättigt, und die gesammelten Oele mit $\frac{1}{16}$ Phosphorsäure geschüttelt, und darauf mit einem gleichen Volum Wasser. Das so gewaschene Oel wird rectificirt, und der zuerst übergehende Theil, welcher leichter als Wasser ist, abgenommen. Hierauf wird das Destillat mit Kali und Phosphorsäure nach Reichenbach's Methode behandelt. Calderrini **) fand, daß Theer aus Holz mehr Kreosot gibt, wenn er vor der Destillation mit Kalkerde verbunden wird.

Kreosot.

Im vorigen Jahresb., p. 320., führte ich an, daß man in England aus dem Caoutchouc ein flüchtiges Oel durch trockne Destillation bereite, welches daselbst zur Auflösung des Caoutchoucs angewandt werden soll. Es kommt im Handel unter

Destillation
des Caout-
choucs.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 331.

**) Brandes Archiv der Pharm. III. 59.

dem Namen Caoutchouc in vor. Es hat zu mehreren Versuchen Anlaß gegeben, sowohl in Betreff seiner Darstellung, als auch seiner Eigenschaften diese Versuche sind von Himly *), von Trommsdorff **) und von Gregory ***).

Von diesen sind die Versuche von Himly die ausführlichsten. Er fand, daß das weisse, trübe Caoutchouc, welches im Handel vorkommt, nicht anderes ist, als ein Caoutchouc, welches 13,7 Proc. Wasser mechanisch einschließt, die es über Schwefelsäure verliert; dabei wird es dem gewöhnlichen gleich, in der Luft aber nimmt es wieder Wasser auf. Soll es zur Destillation angewendet werden, so muß man zuvor das Wasser austreiben. Die Destillation geschieht aus einer Retorte von Glas in einem Sandbade, mit tubulirter Vorlage und mit 2 oder 3 Woulfischen Flaschen. Von diesen werden die gasförmigen Producte zuerst durch Schwefelsäure, am besten in den von Liebig beschriebenen Kugelapparat zur organischen Analyse, und dann in einen Gasbehälter geleitet. Man leitet die Destillations-Producte, ehe sie in die Vorlage kommen, durch ein abgekühltes Rohr. Die gasförmigen Producte besitzen einen so äußerst unangenehmen Geruch, daß er nicht zu ertragen ist, wenn man sie nicht über Schwefelsäure leitet, welche das Riechende absorhirt und zerstört. Anfänglich kommt ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas; wenn aber die Destillation in vollem Gange ist, kommt bloß ölbildendes Gas, welches, wie

*) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 55. p. 863.

**) A. a. O. No. 53. p. 834.

***) Archiv der Pharm. XVI. 61.

Himly glaubt, auf diese Weise mit Vortheil bereitet werden könnte.

Im Anfange der Destillation werden nur das Eiweiß und solche fremde Substanzen zersetzt, die in dem eingetrockneten Milchsafte neben dem Caoutchouc enthalten sind. Die Temperatur, bei welcher diese zerstört werden, erträgt das Caoutchouc, und schmilzt nur; nachdem diese zerstört sind, kann die Temperatur bedeutend erhöht werden, ohne daß sich etwas verflüchtigt.

Die Destillationsproducte dieser ersten Einwirkung sind daher ihrer Quantität nach unbedeutend. Sie bestehen aus einem ammoniakalischen Wasser und aus Krystallen, die sich in der abgekühlten Röhre absetzen. Mit Aether behandelt, tritt die Flüssigkeit an diesen ein Oel von höchst widrigem Geruch ab. Dieses Oel scheint eine Salzbasis zu sein, die durch trockne Destillation hervorgebracht wird. Es verbindet sich mit Säuren, und die Verbindungen haben den Geruch des Oels größtentheils verloren, der aber durch stärkere Basen wieder hervorgerufen wird. Es ist, auch in Salzform, durch den Einfluß der Luft sehr veränderlich; es färbt sich, und setzt braune Flocken ab. Das Oel ist leichter als Wasser, wird an der Luft roth und braun getrübt. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Die von diesem Oele befreite Flüssigkeit enthält kohlensaures Ammoniak und Ammonium-Sulphydrat, die beim Verdunsten fortgehen, während ein Ammoniaksalz zurückbleibt, dessen Säure, bei der Abscheidung des Ammoniaks mittelst kohlensaurer Baryterde, mit dieser Basis ein krystallisirendes Salz gibt. Mit Alkalien, Bleioxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd gibt sie leichtlösliche Salze; gefällt wird sie aber von Bleiessig und salpe-

tersaurem Quecksilberoxydul. Jene Krystalle scheinen nichts anderes zu sein, als das Ammoniaksalz dieser Säure. Sie bilden sechsseitige Prismen, welche sich schon bei $+95^{\circ}$ verflüchtigen. Im Wasser sind sie leichtlöslich, aber schwerlöslich in Alkohol. Ihre Lösung fällt Baryterde und Silberoxydsalze und den Bleizucker nicht, aber wohl den Bleiessig und das salpetersaure Quecksilberoxydul. Mit Chlorcalcium geben sie einen Niederschlag, der sich jedoch in mehr zugesetztem Wasser wieder auflöst. Himly hält diese Säure für wenig verschieden von der Brenzschleimsäure.

Sobald diese Producte aufgehört haben, werden sie aus der Vorlage herausgenommen und die Hitze gesteigert, so daß das Caoutchouc auf's Neue in's Kochen kommt; dann muß das Feuer schnell weggenommen werden, weil die Dämpfe mit großer Schnelligkeit entwickelt werden, und die Fortsetzung der Destillation nur einer sehr mässigen Hitze bedarf. Jetzt geht ein Oel über, welches anfänglich farblos ist, dann aber gelb, braun und am Ende schwarz und dick wird, wo dann die Hitze wieder verstärkt werden muß. Zuletzt bleibt bei völligem Glühen nur Kohle in der Retorte zurück.

Das erhaltene Oel beträgt ungefähr $\frac{1}{12}$ von dem angewandten Caoutchouc. Es ist ein Gemische von mehreren Oelen von verschiedener Flüssigkeit. Himly versuchte ihre Trennung durch eine fractionirte Rectification, die er nach dem ungleichen Siedepunkte des Rückstandes regulirte. Er kochte bei $+56^{\circ}$, und das Destillirende wurde aufgefangen, bis der Siedepunkt auf $+96^{\circ}$ gestiegen war. Dann wechselte er die Vorlage, was dann wieder geschah, als der Siedepunkt auf $+200^{\circ}$, 250° , 280° , 335° , 360° und darüber sich erhöht hatte.

Die erste Fraction machte den geringsten Theil des Destillates aus, und konnte durch fractionirte Umdestillirung im Wasserbade in Oele von verschiedener Flüchtigkeit zerlegt werden. Das flüchtigste hatte seinen Kochpunkt bei $+33^{\circ}$ und ein specifisches Gewicht $= 0,654$. Es ist ätherartig, schwillt Caoutchouc und löst es auf, so wie es auch Schwefel, Phosphor, Indigharz und mehrere andere Körper auflöst. Durch Kälte kann es nicht verdichtet werden, und gibt mit Chlor und Brom Verbindungen von ölarziger Consistenz und verschiedenem Kochpunkt. Werden sie als Dampf über erhitze Kalkerde geleitet, so erhält man das Oel mit gleichem veränderlichen Kochpunkte wieder. Dieses kann jedoch nicht dasselbe Oel sein, da die Salzbilder bereits eine Portion Wasserstoff daraus abgeschieden haben. Diese flüchtigeren Oele werden von concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und ohne Entwicklung von schwefliger Säure aufgelöst. Liebig fand, daß das von Gregory destillirte flüchtige Oel, welches bei $+36^{\circ}$ kochte, beim Vermischen mit concentrirter rauchender Schwefelsäure diese schwärzte und den Geruch nach schwefliger Säure entwickelte; als aber Wasser zugefügt wurde, schied sich ein farbloses Oel ab, welches dem aufgelösten ähnlich war, dessen Siedepunkt nun aber höher als $+220^{\circ}$, und also ein verändertes Oel war. Gregory fand, daß sowohl dieses, wie auch das flüchtigere Oel nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, nahe in den Verhältnissen, wie im ölbildenden Gas. Diese flüchtigeren Oele sind, neben einer größeren Portion der weniger flüchtigen, in dem Oele enthalten, welches in England bereitet und dort Caoutchoucin genannt wird.

Die Oele, welche bei höherer Temperatur als

+96° übergehen, sind ebenfalls Gemenge. Kali damit geschüttelt, zieht ein wenig Kreosot aus. Schüttelt man sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein braunes Harz ab, und sie verlieren ihren tñblen Geruch. Sättigt man die Säure mit Alkali, so gibt sie einen weissen Niederschlag, und es entsteht ein Geruch nach Opium.

Diese Oele, die alle fast dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben, vereinigen sich mit Salzsäuregas. Die Verbindung ist flüssig. Von Schwefelsäure werden sie aufgelöst, und in der Wärme ein Oel daraus abgeschieden, welches unverändert umdestillirt werden kann und viel Eupion zu enthalten scheint. Aus der Schwefelsäure kann hierauf durch Wasser ein Oel abgeschieden werden, welches grünlich gefärbt ist. Läßt man die Säure, welche durch Vermischung mit Wasser sich erhitzt hat, lange in dieser Temperatur, so scheiden sich daraus 2 Oele ab, ein leichteres und ein schwereres. Das letztere enthält Schwefelsäure; aber diese beiden Oele gleichen dem in der Säure aufgelösten Oele nicht. Himly fand durch die Analyse, dafs die Oele, welche sich bei verschiedenen Temperaturen verflüchtigen, alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff bestehen, und dafs sie um so mehr Kohlenstoff enthalten, je höher ihr Kochpunkt ist.

Es gelang ihm, von diesen Oelen eins abzuscheiden und zu studiren, was er Kautschin nennt. Es wird auf folgende Weise erhalten: Bei dem Umdestilliren der Oele sammelt man das besonders, welches zwischen den Kochpunkten **+140°** und **+280°** überdestillirt. Dieses Product wird mit einem Gemische von 1 Theil Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser geschüttelt, und dies mit neuer Säure

so oft wiederholt, als sie sich noch damit färbt. Das abgeschiedene Oel wird dann zuerst mit Wasser und hierauf mit Kalihydrat ein Paar Mal abwechselnd geschüttelt. Hierbei verliert das Oel seinen widrigen Geruch und nimmt einen anderen angenehmen, ätherartigen Geruch an. Es wird nun mit Wasser destillirt, was man in raschem Kochen erhält und in dem Maasse wieder zufügt, als es mit dem Oel abdestillirt. Wenn die Wasserdämpfe nur noch Spuren von Oel absetzen, unterbricht man die Destillation; man nimmt das in der Vorlage gesammelte Oel ab, und rectificirt es noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise. Darauf befreit man es durch Chlorcalcium von Wasser, und rectificirt es für sich; fängt das Uebergehende aber in Fractionen auf, indem das Kautschin in dem enthalten ist, was zwischen $+160^{\circ}$ und $+170^{\circ}$ übergeht. Dieses Oel wird wieder umdestillirt, aber ohne es kochen zu lassen; Alles, was übergeht, bevor die Temperatur $+166^{\circ}$ erreicht hat, ist ein flüchtigeres Oel, was abgeschieden wird. Der Rückstand wird hierauf überdestillirt. Das, was nun überdestillirt ist, wird aufs Neue rectificirt, indem man abscheidet, was unter $+166^{\circ}$ verdunstet, und unterbricht die Rectification, wenn die Temperatur auf $+171^{\circ}$ gestiegen ist, wodurch man ein Oel erhält, dessen Siedepunkt nicht niedriger ist, als $+168^{\circ}$, und der bei der Destillation nicht höher als $+171^{\circ}$ steigt. Dieses sättigt man mit trockenem Salzsäuregas in einem mit Eis umgebenen Gefäße, und leitet das Gas so lange hinein, bis die Farbe des Oels schwarzgrün geworden ist und es an der Luft einen Rauch ausstößt. Die Verbindung verwahrt man in einem bedeckten Gefäße an einem kalten Orte einige Tage hindurch auf, um eine geringe Portion einer bräunli-

chen, harzähnlichen Substanz absetzen zu lassen, von welcher das Oel dann mit Vorsicht abgenommen wird. Die braune Flüssigkeit löst man in wasserfreiem Alkohol, fällt sie daraus durch Wasser, und schüttelt sie mehrere Male mit lauwarmem Wasser; hierauf befreit man die Verbindung mit Chlorcalcium von Wasser, destillirt sie ein Paar Mal über kautische Baryterde, und dann mehrere Male über Kalium, bis sich dieses dabei nicht mehr braun färbt und das Uehergehende eine wasserklare Flüssigkeit ist, die ihren Siedepunkt unveränderlich bei $+171^{\circ}$ hat.

Das Kautschin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein wasserklares Liquidum, ungefähr von der Flüssigkeit wie Wasser; es riecht dem Citronenöl nicht unähnlich, der Geruch aber haftet lange an den Fingern. Es schmeckt eigenthümlich, aromatisch, brennend, hat bei $+16^{\circ}$ und $0''$,748 Druck ein spec. Gew. $=0,8423$. Das spec. Gew. seines Gases $=4,461$. Sein Siedepunkt ist $=+171^{\circ},5$ bei $0''$,75 Druck. Es erstarrt nicht bei -39° , macht auf Papier einen Fettfleck, welcher bald abdunstet, hinterläßt dabei aber einen Fleck, der von dem Einfluß der Luft auf die Zusammensetzung des Oels herrührt. Es bewirkt keine Reaction auf Pflanzenfarben; Wasser nimmt davon $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts auf, und bekommt dadurch seinen Geruch. Es selbst löst aber Wasser in größerem Verhältnisse auf, so daß es, wenn es damit gesättigt ist, bei $+80^{\circ}$ trübe wird, unter Abdunstung und Absetzung des Wassers. Wasserfreier Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in allen Verhältnissen. Durch längeren Einfluß der Luft wird es gelblich und bekommt einen bitteren Geschmack, was von einer

geringen Menge einer gelblichen, bitteren Substanz herrührt, die Kalihydrat daraus auszieht. Mehrere Jahre der Luft ausgesetzt, verharzt es sich am Ende. Das Harz ist gelb, zähe und bitter. Es absorbiert allmählig Sauerstoffgas bis zu seinem 45fachen Volumen, ohne sich scheinbar zu verändern. Es absorbiert sein doppeltes Volum Wasserstoffgas und sein 8faches Volum Stickgas. Beim Kochen löst es die Hälfte seines Gewichts Schwefel auf, der beim Erkalten zum größten Theil wieder auskrystallisirt. Von Phosphor löst es beim Kochen nur sehr wenig auf, der dann beim Erkalten theils in Tropfen, theils krystallisirt sich wieder ausscheidet. Selen wird davon nicht aufgelöst. Mit Chlor, Jod und Brom vereinigt es sich zu ölartigen Körpern. Kalium wirkt nicht darauf.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es in ein Harz verwandelt, es reducirt aber nicht die Metallsuperoxyde. Es absorbiert sein 11faches Volum Kohlensäuregas. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte verwandelt es aber unter Entwicklung von Stickoxydgas in ein braunes, zähes und bitteres Harz. Salpetrigsäuregas wird von Kautschin in großer Menge absorbiert, wodurch es zuerst gelb, dann grün, und am Ende in ein gelbes Harz verwandelt wird. Stickoxydgas und Stickoxydgas werden davon nur wenig absorbiert. Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich damit unter freiwilliger Erhitzung und Entwicklung von schwefliger Säure. Setzt man mehr Kautschin hinzu, als die Säure zu sättigen vermag, so scheidet sich dieses ab, während die Säure eine braune, schmierige Masse bildet, die, in Wasser gelöst und mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, ein lösliches Barytersalz liefert, welches, mit den schwefelsauren Sal-

zen von Kali, Natron, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd zersetzt, in Wasser lösliche Salze bildet, die nicht krystallisirt erhalten werden können. Concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure löst viel Kautschin auf, färbt sich damit rothbraun, hierauf braun, schwarz und verdickt sich. Nach 24 Stunden wird ein farbloses flüchtiges Oel abgeschieden, welches wie Petroleum riecht, ein spec. Gew. = 0,86 besitzt, und bei $+203^{\circ}$ siedet. Aus der darunter stehenden sauren Flüssigkeit scheidet Wasser ein bräunliches Oel von Rosmaringeruch ab, welches durch Rectification nur gelblich wird und einen aromatischen Geruch erhält.

Das Kautschin verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zu ölähnlichen Körpern. Fluorwasserstoffsäure scheint jedoch ohne Einfluß darauf zu sein. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Phosphorwasserstoff vereinigen sich nicht damit. Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure und Weinsäure haben keinen Einfluß darauf. Die Benzoesäure und fetten Säuren sind darin sehr leicht auflöslich. Die Alkalien wirken nicht darauf, aber es absorbirt sein dreifaches Volum Ammoniakgas. Die Metalloxyde wirken darauf gar nicht. Im Allgemeinen löst es keine Salze auf. Einige Chlorüre und Chloride werden davon in der Wärme zersetzt, unter Bildung von Chlorkautschin.

Das Caoutchouc schwillt in dem Kautschin sehr stark auf, und wird beim Kochen etwas darin aufgelöst. Wird es aber mit ein Wenig von einem der flüchtigeren Oelē, die bei der Destillation des Caoutchoucs erhalten werden, vermischt, so löst es das Caoutchouc leicht und schon in der Kälte auf. Nach Abdunstung der Oele bleibt es schmierig zu-

rück, erhält aber durch Kochen mit Wasser seine ursprüngliche Elasticität wieder. Es löst Camphor, Harze, Fette, Naphthalin u. s. w. auf, aber es wirkt wenig auf ungeschmolzenen Bernstein und Copal ein. Die mit dem Kautschin angestellte Analyse ergab dafür absolut dieselbe Zusammensetzung, welche das Terpentinöl hat, nämlich 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff $= C^5 H^8$. Auch enthält sein Gas 5 Volumen Kohlenstoff und 8 Volumen Wasserstoff auf 1 Volum, wonach das berechnete specifische Gewicht seines Gases $= 4,769$, womit jedoch der Versuch nicht wohl übereinstimmt.

Wenn Kautschin mit Salzbildern vereinigt wird, so geschieht dieses unter Entwicklung einer Wasserstoffsäure des Salzbilders, und ein anderer Körper verbindet sich also dabei mit dem Theile des Salzbilders, welcher in die Verbindung der sich bildenden ölähnlichen Körper eingeht. Diese sind alle ölarartige Liquida.

Das Chlorkautschin bildet ein gelbliches Oel, ist bei gewöhnlicher Temperatur schwerflüssig, in der Wärme aber leichtflüssig, riecht stark ätherisch, und schmeckt, brennend, unerträglich. Sein spec. Gew. $= 1,443$. Es erträgt die Behandlung mit kohlensauren Alkalien, ohne zersetzt zu werden. Es kann destillirt werden, verliert aber jedesmal ein Wenig Salzsäure, und geht dabei allmählig in eine andere Chlorverbindung über. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber wohl von Alkohol und Aether. Es wird nicht einmal von rauchender Salpetersäure zerstört, löst sich aber etwas darin auf. Schwefelsäure löst es unverändert auf, zersetzt es aber beim Kochen. Durch Destillation mit Basen wird daraus ein Oel abgeschieden, welches weniger Wasserstoff enthält, als das Kautschin.

Das Bromkautschin gleicht dem vorhergehenden vollkommen.

Das salzsaure Kautschin ist eine bräunliche Flüssigkeit von einem starken angenehmen Geruch und ekelhaften Geschmack. Es besitzt bei $+15^{\circ}$ ein spec. Gew. $\frac{1}{4}$ 0,950 und erstarrt nicht bei -59° . Bei der Umdestillirung gibt es Salzsäure. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, aber sehr leicht von Alkohol und Aether. Schwefelsäure entwickelt daraus Salzsäure und zerstört das Kautschin. Chlor und Brom treiben daraus die Salzsäure aus, und bilden Chlor- und Bromkautschin. Eine Lösung von Kalihydrat zersetzt es nicht, aber wohl die Destillation mit trocknen Basen. Es war zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,07	10	70,02
Wasserstoff	9,57	18	9,72
Chlor	20,36	2	20,26



Das Bromwasserstoffsäure Kautschin ist dem vorhergehenden vollkommen ähnlich.

Oel aus
Braunkohlen-
theer.

Simon *) hat gefunden, daß das aus Braunkohlentheer erhaltene rectificirte Brandöl die Eigenschaft hat, wie das Bernsteinöl, künstlichen Moschus zu bilden. Diese Thatsache ist aus dem Grunde von um so größerem Interesse, als der Bernstein mit der Braunkohle stets zusammen vorkommt.

Naphthalin
und seine
Verbindun-
gen mit Salz-
bildern.

In den Jahresberichten 1834, p. 356., 1835, p. 366., und 1836, p. 437., habe ich Körper angeführt, die von Dumas und Laurent durch Einwir-

*) Poggend. Annal. XXXV. 160.

wirkung des Chlors auf Naphthalin hervorgebracht worden sind. Diese Verbindungen hat nun Laurent *) zum Gegenstande einer sehr ausführlichen Untersuchung gemacht. Er hat sie mit einer erneuerten Analyse des Naphthalins begonnen, welches er auf die vorher schon angenommene Weise zusammengesetzt fand aus $C^{10}H^8$. Wenn Chlor oder Brom auf das Naphthalin wirken, so wird immer Wasserstoff in Form von Wasserstoffsäuren ausgeschieden, und dieser Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor-Atomen ersetzt. Diese Verbindungen ertragen keine Erhitzung, ohne nicht auf's Neue eine Portion Wasserstoffsäure zu verlieren, ganz so, wie es der Fall mit Chlorbenzin ist. Hierbei bleibt dann immer eine andere Chlorkohlenwasserstoff-Verbindung übrig, und, um diese mit einem Namen bezeichnen zu können, der sich von dem primitiven Körper ableiten läßt, hat sich Laurent das Naphthalin als aus 20 Atomen Kohlenstoff und 16 Atomen Wasserstoff zusammengesetzt vorgestellt. Für jedes Mal, als ein Doppelatom Wasserstoff daraus fortgeht, bleiben jene 20 Atome Kohlenstoff mit 14, 12, 10 und 8 Atomen Wasserstoff verbunden zurück, für welche Verbindungen dann die Namen auf folgende Weise gebildet werden: Naphthalase, Naphthalèse, Naphthalise, Naphthalose, wovon jedoch nicht alle Glieder gefunden sind.

Wenn Chlor auf Naphthalin einwirkt, so erhält man eine feste und eine flüssige Verbindung. Die flüssige ist schwer von der festen zu trennen. Um dieses zu bewirken, läßt man über Naphthalin so lange Chlorgas streichen, bis es in einen örtartigen Körper verwandelt ist, aus dem sich feste Kör-

Hydrochlorate de Chloronaphthalase (d. i. flüssiges Chlor-naphthalin).

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 196.

ner abzusetzen anfangen. Aufser der öartigen Verbindung ist darin nun Naphthalin und die feste Chlorverbindung enthalten. Um ein wenig Naphthalin daraus abzuscheiden, läßt man es in einem offenen Gefäße bei $+50^{\circ}$ bis $+60^{\circ}$ einige Zeit stehen, löst es hierauf in Aether auf und kühlt die Lösung bis -10° ab, wobei sich der größte Theil des festen Chlortrs absetzt. Dann vermischt man die Aetherlösung mit Alkohol und läßt sie freiwillig verdunsten. Wenn $\frac{2}{3}$ von dem Aufgelösten sich daraus abgeschieden haben, wird die Lösung davon abgegossen und der ferneren Verdunstung überlassen. Wenn sich dann ungefähr $\frac{1}{3}$ wieder abgesetzt hatte, wurde dieses als rein betrachtet und untersucht. Die in der Lösung zurückgebliebenen $\frac{2}{3}$ wurden für zu naphthalinbaltig angesehen, um angewandt werden zu können. Es bildet eine hellgelbe, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation Salzsäure abgibt, sich mit noch mehr Chlor verbindet und verschiedene Producte liefert, je nachdem die Einwirkung in der Kälte oder Wärme geschah. Von Kalium wird es langsam zersetzt. Durch Kali wird es bei der Destillation zersetzt. Salpetersäure verwandelt es in eine zähe Masse. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,435	20	60,9
Wasserstoff	3,525	16	3,9
Chlor	35,040	4	35,2

Hiernach berechnet Laurent die Zusammensetzung $= C^{20}H^{16}Cl^2 + H^2Cl^2$. Dieses ist eine sehr willkürliche Annahme, wofür er keinen andern Grund hat, als daß man es durch mehrere auf einander folgende Destillationen mit Kalihydrat da-

hin bringen kann, daß die Hälfte von Chlor daraus fortgeht, und Wasserstoff zur Reduction des Kali's abgeschieden werden müßte. Die Formel kann eben so gut durch $C^{10}H^8 + Cl$ ausgedrückt werden, und es ist ganz einfach das frühere Chlornaphthalin; man erhält aber dadurch nicht die Reihen der as-, es- und is-Theorie bestätigt.

Die Verbindung, welche man durch die Destillation des Chlornaphthalins für sich erhält, und wobei Salzsäure fortgeht, wiewohl so langsam, daß erst nach der 6ten Destillation ein Atom Salzsäure daraus abgeschieden worden ist, fand er zusammengesetzt aus $C^{20}H^{15}Cl^3$, was er zu $HCl + C^{20}H^{14}Cl^2$ zusammenstellt; eine Formel, die deutlich einen unvollkommen ausgebildeten Verbindungsgrad anzeigt, also ein Gemenge von zersetztem und unzersetztem Chlornaphthalin.

Wird das Chlornaphthalin 3. bis 4 Mal nach einander über Kalilauge abdestillirt, so verliert es die Hälfte seines Chlors und eine diesem entsprechende Menge Wasserstoffs, aber nicht aus dem Grunde, daß das Chlor als Chlorwasserstoff darin enthalten war, sondern weil für jedes Volum Chlor, welches sich mit dem Kalium vereinigt, ein Volum Wasserstoff aus der Verbindung zur Reduction des Kali's verwandt werden muß. Hierbei entsteht ein klarer, farbloser, öltiger Körper, welcher durch Umdestillation, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure, nicht weiter zersetzt werden kann. Er ist zusammengesetzt aus:

Chloronaphthalase.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,1	20.	74,25
Wasserstoff	4,0	14	4,24
Chlor	22,9	2	21,51

Laurent macht daraus die Formel $= C^{20}H^{14} + Cl$.

Hydrochlorate de Chloronaphthalène (d. i. festes Chlornaphthalin).

Des festen Chlornaphthalins ist bereits in dem vorigen Jahresberichte erwähnt worden. Es bildet sich nämlich, wenn das Naphthalin mit Chlorgas gesättigt wird. Der flüssige Theil wird dann mit kaltem Aether ausgezogen, und der feste Theil in einer bedeckten Flasche in kochendheißem Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, worauf er auskrystallisirt. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,79	20	44,97
Wasserstoff	2,70	16	2,90
Chlor	52,51	8	52,13

Laurent gibt dafür die Formel $=C^{20}H^{16}Cl^8 + 2HCl$. Aber es ist offenbar $=C^{10}H^8 + 2Cl$, und eben so wie der flüssige das Chlortür des Naphthalins ist, so ist der feste davon das Chlorid; aber diese einfache Ansicht paßt nicht in die as-, es-, is- und os-Theorie.

Chloronaphthalène.

Wenn das vorhergehende Naphthalinchlorid bis zum Kochen erhitzt wird, so erhält man die Chloronaphthalène. Dabei entwickelt sich Salzsäure, während ein öltartiger Körper übergeht, der in der Vorlage erstarrt. Anfänglich ist dieser farblos, er wird aber gegen das Ende braun. In der Retorte bleibt am Ende ein wenig Kohle. Das Destillat wird durch Rectification gereinigt. Auch bildet sich dabei ein öltartiges Product, welches man von Papier einsaugen läßt, worauf der Rückstand in Alkohol bei $+15^\circ$ bis $+20^\circ$ bis zur Sättigung aufgelöst wird, aus welcher Lösung es dann bei der Abkühlung bis $+5^\circ$ bis $+8^\circ$ auskrystallisirt. Es bildet durchscheinende, lange, oft paarweise der Länge nach zusammengewachsene, prismatische Nadeln, mit langer Zuspitzung, ist ohne Geruch und

Geschmack, unlöslich im Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei $+44^{\circ}$ und erstarrt krystallinisch; es kann entzündet werden und brennt mit rufsender, grün umsäumter Flamme. Säuren und die Hydrate der Alkalien wirken nicht darauf. Kalium zersetzt es über $+30^{\circ}$ mit Feuererscheinung. Chlor und Brom vereinigen sich damit. In Chlorgas erhitzt, gibt es Salzsäure. Es besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,40	20	61,4
Wasserstoff	2,95	12	3,0
Chlor	35,65	4	35,6

Es ist $= C^{20}H^{12} + 2Cl = C^{10}H^6 + Cl$.

Man erhält einen gleich zusammengesetzten, aber anders beschaffenen Körper, wenn Salzsäure aus dem Naphthalinchlorid auf nassem Wege mit Kalihydrat abgeschieden wird, auf die Weise, daß man das Chlorid in einer Alkohollösung von Kalihydrat auflöst, und die Lösung in einem sehr langhalsigen Glaskolben, worin sich die Dämpfe wieder verdichten und niederfließen können, kocht. Nach einer Stunde wird Wasser zugesetzt, worin sich das gefällte Chlorkalium auflöst und ein Oel abgeschieden wird, welches derselben Behandlung unterworfen werden muß, so lange sich bei neuem Kochen noch Chlorkalium bildet. Anfänglich ist es eine ölartige Flüssigkeit, die aber nach und nach zu einer weißen Masse erstarrt. Es ist ohne Geruch, im Wasser unlöslich, auflöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $+28^{\circ}$, erstarrt aber erst wieder zwischen $+18^{\circ}$ und $+20^{\circ}$, langsam Blätter bildend; es kann ohne Zersetzung destillirt werden, wird nicht von Säuren angegriffen, wird aber von Chlor

Parachloro-
naphthaläne.

zersetzt. Kalium entzieht ihm über $+40^{\circ}$ unter Feuererscheinung das Chlor. Mit dem Vorhergehenden kann es zusammengeschmolzen, durch Krystallisation aber davon wieder getrennt werden. Er fand es mit dem Vorhergehenden procentisch gleich zusammengesetzt, weshalb er ihm den Namen Parachloronaphthalène gab.

Perchloronaphthalène.

Der Körper, welcher entsteht, wenn Chlorgas über Chloronaphthalène oder Parachloronaphthalène bei gewöhnlicher Lufttemperatur geleitet wird, hat den Namen Perchloronaphthalène erhalten. Das Chlor wird absorbirt, ohne daß Salzsäure frei wird. Darauf wird es mit Aether geschüttelt, und dieser wieder abgegossen, der Rückstand hierauf in kochendheißem Aether aufgelöst, der es dann beim Erkalten absetzt. Es wird auch durch Behandlung des Naphthalinchlorids und Naphthalinchlortürs mit Chlor erhalten. Es bildet kleine, glänzende, farblose Prismen, besitzt keinen Geschmack, ist wenig löslich in kaltem Alkohol und etwas löslicher in Aether. Es schmilzt bei $+141^{\circ}$, erstarrt krystallinisch und sublimirt unverändert. Von Säuren oder Alkalien wird es nicht angegriffen. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechn.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	26,61	20	25,4	3	25,29
Wasserstoff	1,27	12	1,2	2	1,37
Chlor	72,12	20	73,4	3	73,24

Laurent repräsentirt es mit $=C^{20}H^{12}Cl^4 + Cl^{16}$. Dies ist aber eine zu Gunsten dieser Theorie an den Haaren herbeigezogene Formel. Man könnte sogar behaupten, daß die Analyse noch zu gar keiner Formel berechtigte. 1,2 Proc. Kohlenstoff und 1,28 Proc. Chlor sind zu große Abweichungen. Ich habe 2 Berechnungen hinzugefügt, die

erste ist von Laurent, und die zweite ist von mir, um zu zeigen, daß die Analyse eben so gut zu einer viel einfacheren Zusammensetzungsart paßt $= C^3H^2 + 3Cl$, wiewohl auch diese nicht besonders wahrscheinlich ist, so lange nicht andere niedrigere Chlorverbindungen bekannt geworden sind. Jedenfalls zeigt sie, daß die Wichtigkeit, welche Laurent auf eine Verbindungsreihe von 20 Atomen Kohlenstoff mit 16, 14, 12 u. s. w. Atomen Wasserstoff legt, ganz imaginär ist, und daß diese Reihe wahrscheinlich aus mehreren, aus einer geringeren Anzahl von einfachen Atomen zusammengesetzter Kohlenwasserstoffarten, in Verbindung mit Chlor, gebildet wird.

Wenn man das Naphthalin, oder eine seiner vorübergehenden Verbindungen bei ihrem Siedepunkt, einem Strom von Chlor so lange aussetzt, als noch Salzsäuregas entwickelt wird, wobei jedoch die völlige Umwandlung nur sehr langsam vor sich geht, so erhält man noch einen anderen Körper, den Laurent Chloronaphthalose genannt hat. Man kann die Operation unterbrechen, wenn die Verbindung bei geringer Erniedrigung der Temperatur erstarrt. Durch wiederholte Auflösung in kochendheißem Alkohol und Umkrystallisiren kann man es von den mit Chlor weniger verbundenen Theilen trennen. Die einzige, wodurch es verunreinigt sein könnte, wäre die vorhergehende Verbindung, die man aber durch die Krystallform davon unterscheiden kann, oder, wenn sie eingemischt ist, durch Zerstörung mit Chlor. Es krystallisirt in langen 4- bis 6seitigen Nadeln, die auf verschiedene Weise gruppiert sind, ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, in Alkohol und Aether auflöslicher, als das Vorhergehende, schmilzt bei $+126^\circ$, sublimirt sich unverändert, brennt mit rufsender, grün umsäumter

Chloronaphthalose.

Flamme, wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert, zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalium unter Feuererscheinung, und, wenn seine Dämpfe durch glühende Kalkerde geleitet werden, so werden sie davon absorbiert, indem sich Chlorcalcium bildet, welches mit Kohle untermischt ist. Es besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,62	20	45,64
Wasserstoff	1,64	8	1,49
Chlor	52,74	8	52,87

Laurent gibt dafür die Formel $= C^{20}H^8 + 8Cl$. Offenbar aber kann, nach den gewöhnlichen Regeln für unsere Vergleichen, nicht angenommen werden, daß 8 Atome Chlor in ein zusammengesetztes Atom eingehen, und es ist klar, daß diese Verbindung, weit entfernt $C^{20}H^8$ zu enthalten, nach der Formel $C^5H^2 + Cl$ zusammengesetzt sein müsse.

Bromnaphthalene.

Das Brom vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit Naphthalin zu einem, anfänglich ölähnlichen, und hierauf, wenn mehr Brom hinzukommt, festen Körper. Diese zwei Verbindungen können nur schwierig vollkommen von einander geschieden werden, so daß sie ihren Analysen einen gewissen Grad von Unsicherheit geben. Auch hat Laurent's Analyse nicht zu einem annehmbaren oder mit Wahrscheinlichkeit übereinstimmenden Resultate geführt. Er nimmt an, aber ohne hinreichenden Grund, daß die flüssige Verbindung ist $= C^{20}H^{14}Br^2$, wovon die Analyse bedeutend abweicht. Es scheint jedoch mit vielem Grund vermuthet werden zu können, daß hier, gleichwie mit Chlor, ein flüssiges Naphthalinbromür und ein festes Naphthalinbromid gebildet werde.

Behandelt man Naphthalin mit Brom in der Wärme so lange, als dabei Bromwasserstoffsäure gebildet wird, so erhält man einen Körper, der beim Erkalten erstarrt, und welcher durch Auflösen in Alkohol und Krystallisation gereinigt werden kann. Er krystallisirt in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $+59^{\circ}$; erstarrt zu einer faserigen Masse, kann unverändert sublimirt werden, ist entzündlich und brennt so lange er von außen erhitzt wird. Kalium zersetzt ihn beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt ihn erst beim Erhitzen; Schwefelsäure verändert ihn wenig oder nicht. Chlor verwandelt ihn beim Erhitzen in Chlornaphthalase. Schwefel wird in der Wärme davon aufgelöst; aber beide Körper trennen sich wieder beim Erkalten, indem der Schwefel auskrystallisirt. Werden sie zusammen erhitzt, bis die Verbindung brandgelb geworden, so erhält sich die Verbindung noch bei $+10^{\circ}$ flüssig, und werden sie noch stärker erhitzt, so vereinigt sich das Brom mit dem Schwefel- und Wasserstoff, und geht damit fort, während Kohle zurückbleibt. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

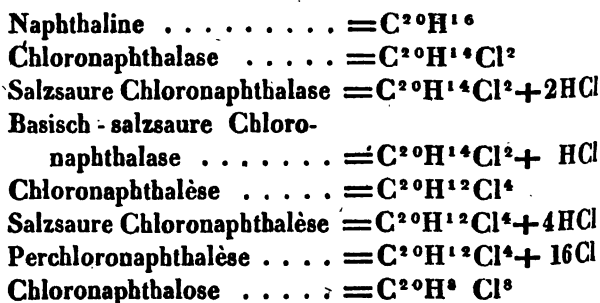
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,17	20	42,9
Wasserstoff	2,25	12	2,1
Brom	55,58	4	55,0

Es ist also nicht Naphthalinbromid, sondern $=C^{10}H^6 + Br$, und das Brom scheint daher, nach diesen Untersuchungen, auch in diesen Naphthalinverbindungen dem Chlor analog zu bleiben.

Die dieser Verbindung entsprechende Chlorverbindung kann mit Brom verbunden werden, wenn

sie in einem verschlossenen Gefäße mit Brom übergossen wird. Anfänglich löst sie sich darin auf, erstarrt aber dann damit zu einer krystallinischen Masse. Dabei wird keine Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entwickelt. Das überschüssige Brom wird mit kaltem Aether abgewaschen, und die Verbindung durch Auflösen in heissem Alkohol oder Aether und Krystallisation gereinigt. Die Krystalle sind denen des Perchloronaphthalose ähnlich. Nach Laurent's Analyse besteht die Verbindung aus $C^{10}H^6Cl^2 + C^{10}H^6Br^4$. Das Jod wirkt nicht auf Naphthalin, und die Cyanverbindungen, deren Existenz er vermuthet, sind nicht näher untersucht worden.

Ich will nun die Reihe von Laurent's Verbindungen nach seiner hypothetisch angenommenen Verbindungsweise anführen, und hierauf, nach meiner Betrachtungsweise, das wahrscheinlich Unrichtige in dieser Zusammenstellung nachweisen.



Wenn es sich darum handelt, zu beurtheilen, was, vergleichungsweise mit einem anderen, das Gewicht von einem Atom ist, so bedienen wir uns in der unorganischen Natur der einfachsten Verhältnisse, in welchen die Körper unter einander sich verbinden, und nehmen dann die kleinste Anzahl von

einfachen Atomen, die in der Verbindung enthalten sind, als das Atom des zusammengesetzten Körpers an, z. B. MnO , Mn^2O^3 , MnO^2 , Mn^2O^7 . Daß Mn^2O^7 das Gewicht eines Atoms sei, finden wir außerdem dadurch bestätigt, daß es sich mit 1 Atom der Basen verbindet. In der organischen Natur können wir nicht auf gleiche Weise die vereinigten Körper auf die niedrigste relative Anzahl von Atomen der einfachen Körper reduciren; aber wir suchen sie mit unorganischen Körpern zu verbinden, und schliessen aus dem Atomgewicht des unorganischen Körpers auf das Atomgewicht des damit verbundenen organischen Körpers. Wir können uns dabei manchmal in sofern irren, daß der organische oder der unorganische Körper zu 2 Atomen in die Verbindung eingeht; aber dieser Irrthum ist von wenig Bedeutung, und wird immer berichtigt, wenn eine Verbindung in einem anderen Verhältnisse bekannt wird. Wollten wir aber damit anfangen, das organische Atom *à priori* zu bestimmen, und nach dieser Bestimmung hierauf viele unorganische Atome, auf jedes unserer hypothetischen Atome, berechnen, so verfahren wir unwissenschaftlich und gelangen zu lauter falschen Resultaten, die auf keinem anderen Grund als den Einfällen des Theoretisirenden beruhen würden. So kommt mir auch Laurent's Aufstellung vor. Auf welchen Grund stützt er z. B. die Annahme, daß das Naphthalin aus $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$ bestehe? — Unsere Art, das Atomgewicht zu suchen, besteht darin, es verbunden zu erhalten, z. B. mit Chlor. Unter den hier angeführten Beispielen haben wir 2, welche unmittelbar aus der Verbindung des Chlors mit Naphthalin entstehen. Das Doppelatom des Chlors ist gewöhnlich ein Aequivalent für jedes Atom des Körpers, welcher

sich damit verbindet. Das flüssige Chlornaphthalin besteht aus $C^{10}H^8 + Cl$, und das krystallisirte aus $C^{10}H^8 + 2Cl$. Hieraus wird es klar, daß das Atom des Naphthalins $C^{10}H^8$ sein muß, und daß, wie bereits erwähnt, das eine ein Chlortür, und das andere ein Chlorid sei; diese Ansicht ist einfach, leicht faßlich, den Verbindungen des Chlors mit nicht zusammengesetzten Radicalen analog, und deshalb wahrscheinlich. Nach Laurent's Ansicht enthalten diese einfachen Verbindungen dagegen Salzsäure; sie sollten daher z. B. dem sauren Fluorkalium und den Verbindungen mehrerer Haloidsalze mit ihren Wasserstoffsäuren, welche alle sauer sind, und ihre Säure sehr leicht, selbst durch die schwächsten Basen verlieren, analog sein. Aber hier ist die Verbindung nicht sauer, und tritt nur mit der größten Schwierigkeit die darin angenommene Salzsäure an Basen ab. Es ist also klar, daß sie keine Salzsäure enthalten, und daß die, welche sie abgeben, erst durch die Zersetzung des zusammengesetzten Radicals, und durch eine stärker eingreifende Umsetzung der einfachen Atome entsteht. Außerdem kann man wohl fragen, ob eine weniger wissenschaftliche Formel aufgestellt werden kann, als diese: $C^{20}H^{12}Cl^4 + 16Cl$, was ein einfaches Atom ausmachen soll. Nach meiner Ansicht umfassen Laurent's sehr verdienstvolle Versuche Chlorverbindungen von mehreren verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen, nämlich von Naphthalin $= C^{10}H^8$, von Naphthalase $= C^{10}H^7$, von Naphthalèse $= C^{10}H^6$, von Naphthalose $= C^8H^2$, und vielleicht von C^8H^2 . Da Laurent eine Zusammenstellung von Theilen gemacht hat, welche zu einem Ganzen nicht zusammengestellt werden können oder dürfen, so muß dieses zerfallen, wobei es sehr zu wünschen ist, daß

seine Nomenclatur mit einer vertauscht würde, worin die Namen der verschiedenen Verbindungen von einem weniger sicheren Gedächtnisse nicht so leicht verwechselt werden können *).

Bei einer Vergleichung zwischen Benzin und Naphthalin ist es ganz einleuchtend, daß sie zu einer und derselben Art von Körpern gehören, welche sich in ihren Verhältnissen einander nachahmen. Diese Vergleichung hat Laurent verfolgt, und ist bei der Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure auf die weiteren Analogien mit den Verbindungsweisen des Benzins gekommen **).

Nitronaphthalase.

Wird Naphthalin mit kochender Salpetersäure behandelt, so sammelt sich, unter Entwicklung von rothen Dämpfen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Lage eines gelben Oels, welches nach 15 bis 20 Minuten die Eigenschaften des Naphthalins ganz und gar verloren hat. Sich selbst überlassen, erstarrt es langsam zu einem Gewebe von gelben Krystallen, welche aus Nitronaphthalase bestehen, zwischen welchen sich noch ein flüssiger Körper befindet, der zwischen Papier ausgepresst wird, obwohl die Krystalle noch viel davon zurückhalten. Dann sättigt man damit kochenden Alkohol, welcher beim Erkalten Tropfen von Nitronaphthalase und der flüssigen Verbindung absetzt, die man entfernt. Hierauf krystallisirt die Nitronaphthalase aus, die dann ferner durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit Alkohol völlig gereinigt werden muß. Durch

*) Diese Namen, und selbst ihre französische Form, sind bloß der Verständigung wegen hier beibehalten worden; es steht zu hoffen, daß man im Deutschen nie wieder Gebrauch davon machen werde.

W.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 376.

erneuerte Auflösung des aus der Mutterlauge abgesetzten Oels glückt es, noch mehr Nitronaphthalase daraus abzusondern. Das Naphthalin absorbiert die Dämpfe der rothen Salpetersäure, und verwandelt sich damit ohne Beihülfe von Wärme in Nitronaphthalase und einen flüssigen Körper, der aber verschieden zu sein scheint von dem, welcher mit der flüssigen Säure erhalten wird. Die Nitronaphthalase bildet schwefelgelbe, vierseitige Prismen, mit sehr langer vierseitiger Zuspitzung. Sie schmilzt bei $+43^{\circ}$; beim Erstarren steigt das Thermometer schnell auf $+54^{\circ}$. Zu Tropfen geschmolzen, kann sie abgekühlt werden, ohne zu erstarren; sie erstarrt aber, sobald sie berührt wird. Sie kann ohne Zersetzung sublimirt werden; steigt die Temperatur dabei aber hoch, wenn man mehr davon auf einmal erhitzt, so zersetzt sie sich mit einer Art Detonation, die mit einem dunkelrothen Feuer begleitet wird. Sie kann entzündet werden und brennt mit rufsender Flamme fort. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether. Durch Chlor wird sie zersetzt und in ein pomeranzenrothes Oel verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt. Das dabei Krystallisirende ist Chloronaphthalase ($=C^{10}H^8 + Cl$). — Brom zersetzt sie in Bromnaphthalase ($=C^{10}H^8 + Br$). Jod greift sie nicht an. — Mit Schwefel läßt sie sich ohne Veränderung zusammenschmelzen. Das Gemisch entwickelt bei höherer Temperatur schweflige Säure und färbt sich grün. Das Grüne kann mit Aether ausgezogen werden. Wenn das in diesem Unlösliche stärker erhitzt wird, so bläht es sich auf und läßt eine vielfach voluminösere Kohle zurück. Von Kalium wird sie bei $+43^{\circ}$ mit einer Art Detonation zersetzt. Salzsäure wirkt

nicht darauf. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst, durch Wasser aber wieder daraus gefällt. Wird die Säure damit erhitzt, so färbt sie sich braun, und wird dann durch Wasser nicht mehr gefällt. Sie bildet dann eine Art acide vegeto-sulfurique, die mit Kalkerde ein in Wasser und Alkohol lösliches Salz bildet. Durch eine Lösung von Kalihydrat wird die Nitronaphthalase wenig oder nicht verändert, selbst beim Kochen. Eine Lösung von Kali in Alkohol löst sie aber mit rother Farbe auf. Tropft man diese Lösung in concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich diese nach der ungleich fortgeschrittenen Zersetzung grün, blau oder violett. Bei fortgesetztem Einkochen wird die Masse am Ende unter Aufblähen zersetzt und hinterläßt eine blasig aufgeschwollene Kohle. Beim Erhitzen der Nitronaphthalase mit Kalkerde entsteht wieder Naphthalin, aber auch noch einige andere, noch nicht beschriebene Producte. Sie besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,86	20	69,73
Wasserstoff	4,07	14	3,97
Sauerstoff	17,54	4	18,28
Stickstoff	8,53	2	8,07

Sie besteht also aus $C^{20}H^{14}O + N$. Ihre Entstehung wird folgendermaassen erklärt: 2 Atome Naphthalin ($C^{10}H^8 \times 2$) verlieren 2 Atome Wasserstoff, und nehmen dafür 1 Atom Sauerstoff auf, wodurch ein Oxyd gebildet wird, welches aus $C^{20}H^{14}O$ besteht, und welches sich mit 1 Atom salpetriger Säure vereinigt. Dieses Oxyd scheint in isolirter Gestalt abgeschieden werden zu können, wenn die Verbindung mit der achtfachen Gewichtsmenge Kalkerde bei gelinder Hitze destillirt wird. Als Destillat

erhält man ein braunes Oel, Ammoniak, unveränderte Nitronaphthalase, und im Halse der Retorte ein dickes, gelbes Liquidum, welches beim Erkalten erstarrt. Dieses ist Naphthalase, welche mit Aether, worin sie beinahe unlöslich ist, von den übrigen Destillationsproducten befreit werden kann. Die Naphthalase ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt nicht bei $+250^{\circ}$; fängt dabei aber an sich zu sublimiren. Darüber schmilzt sie, geräth in's Kochen und gibt ein gelbes Gas, welches sich zu gelben Blättern und Nadeln sublimirt. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und ertheilt derselben schon in kleinen Mengen eine schöne veilchenblaue Farbe. Wasser fällt sie daraus unverändert. In dieser Hinsicht gleicht sie dem Idrialin, wovon sie übrigens verschieden ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	87,00	20	88,80
Wasserstoff	4,80	14	5,10
Sauerstoff	8,20	1	6,10

Laurent betrachtet sie demnach als $C^{20}H^{14}O$, oder als Naphthalasoxyd. Die Analyse konnte wegen Mangels an Substanz nur einmal angestellt werden. Vorausgesetzt, daß eine neue Analyse dem berechneten Resultate näher kommt, muß ihre rationelle Formel, verglichen mit der der Chlornaphthalase, $= C^{10}H^7 + O$ sein, oder das Oxyd besteht aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff. — Laurent macht darauf aufmerksam, daß die richtige Zusammensetzung des Idrialins vielleicht $= C^{20}H^{14}$ sei, so daß es also die Naphthalase wäre.

Nitronaphthalase.

Kocht man die Nitronaphthalase mit Salpetersäure, oder setzt man die Behandlung des Naphthalins

lins mit kochender Salpetersäure fort, bis so viel Salpetersäure abgedunstet ist, daß das obenaufschwimmende Oel sich in dem Rückstande von Säure auflöst, so erstarrt alles beim Erkalten, und wird diese Masse zuerst mit lauwarmem Wasser, und hierauf mit Alkohol gewaschen, so bleibt Nitronaphthalène zurück. Diese bildet ein krystallinisches Pulver, ist neutral, unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, mehr aber in Aether löslich. Sie schmilzt bei $+185^{\circ}$, und sublimirt sich unverändert in Nadeln. In Masse erhitzt, detonirt sie leicht, mit rother Feuererscheinung. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. Schwefelsäure setzt sie, in der Wärme damit gesättigt, beim Erkalten in Krystallen ab, und Wasser fällt dann den Rest aus. Sie löst sich mit Schwefel zusammenschmelzen, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, und Hinterlassung von Kohle. Kochendes Kalihydrat entwickelt daraus langsam Ammoniak und färbt sich braun. Das Meiste bleibt dabei unzersetzt. Durch Erhitzen mit Kalkerde erhält man Ammoniak, Naphthalin und ein braunes Oel. Die Kalkerde bleibt mit Kohle vermischt zurück. Sie besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,73	10	55,43
Wasserstoff	2,90	6	2,71
Sauerstoff	29,57	4	29,06
Stickstoff	12,70	2	12,80

was die Formel $=C^{10}H^6O \cdot \frac{1}{2}N$ gibt, oder eine Verbindung von 1 Atom Naphthalensoxyd mit einem Atom salpetriger Säure.

Das Paranaphthalin (Jahresb. 1834, p. 360., Jahresb. 1835, p. 362.), eine krystallinische

Paranaphthalène.

Substanz aus Steinkohlentheer, wurde von Laurent *) mit Salpetersäure behandelt, wobei er einen krystallinischen Körper erhielt, der durch Sublimation gereinigt werden konnte, und welchen er Paraphthaläse nennt. Er ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack, sublimirt unter theilweiser Zersetzung, verbrennt ohne Rückstand, ist neutral, unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, aber leichtlöslich in Schwefelsäure, woraus er durch Wasser gefällt wird. Kochende Salpetersäure löst auch etwas davon auf. Salzsäure, Kalihydrat und Kalkerde verändern ihn nicht. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,0	15	82,1
Wasserstoff	3,6	8	3,5
Sauerstoff	15,4	2	14,4

Hiernach besteht er aus $C^{15}H^8 + 2O$. Der Name Paraphthaläse könnte leicht vermuthen lassen, daß er mit Naphthaläse isomerisch sei, aber dieses ist nicht damit gemeint. Der Name ist also eben so geschmacklos als unpassend.

*Produkte der
Zerstörung
organischer
Substanzen
unter der
Erde.
Petroleum.*

W. Gregory **) hat das Petroleum von Ran-
goon untersucht. Es ist butterartig, bräunlich, mit
einem Stich in's Grüne, und wird erst bei $+40^{\circ}$
flüssig. Sein spec. Gew. = 0,880. Es riecht nicht
unangenehm, gemischt nach Blumen und Rauch. Bei
der Rectification ist das erste Drittheil leichtflüssig,
blafsgelb und von angenehmerem Geruch, als das
nicht-destillirte. Das zweite Drittheil riecht schwach,
rauchähnlich, und setzt in der Kälte eine krystalli-

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 220.

**) Journ. für pract. Chemie, I. 1.

nische Substanz ab, die bei $+20^{\circ}$ darin wieder aufgelöst wird. Das letzte Drittheil erstarrt ganz, kann aber durch Auspressen von einem dicken Oel, welches die festen Theile zurückhalten, und durch erneuerte Auflösungen in Aether und Krystallisationen rein und farblos erhalten werden, worauf es in allen seinen Verhältnissen dem Paraffin gleicht. Sein spec. Gew. $= 0,915$. Es schmilzt bei $+55^{\circ}$. Sein spec. Gew. ist dann viel geringer, denn es schwimmt nun auf Alkohol von 0,740; es sinkt darin aber beim Erstarren wieder unter. Es erstarrt bei $+51^{\circ}$. Ausser in diesen beiden Punkten, nämlich spec. Gew. und Siedepunkt, stimmt es übrigens ganz und gar mit Paraffin überein (das spec. Gew. des Paraffins ist $= 0,87$, und sein Schmelzpunkt bei $+43^{\circ},75$), und dürfte wohl als Paraffin zu betrachten sein, wenn man es auch zur Auszeichnung Petrol-Paraffin nennen könnte.

Den flüchtigsten Theil des Petroleums fand Gregory dem Eupion so ähnlich, daß er es für sehr wahrscheinlich hält, daß darin Eupion enthalten sei. Sein spec. Gew. war $= 0,760$, und sein Kochpunkt bei $+93^{\circ}$, wiewohl dieser den Anfang des Kochens anzeigt, indem der Kochpunkt später sich erhöhte. Durch Reinigung mit Schwefelsäure und Kali erniedrigte sich das spec. Gew. auf 0,744, und der Kochpunkt auf $+82^{\circ}$.

Hefs *) hat ebenfalls das Petroleum untersucht, und er ist dabei zu einem gleichen Resultate, wie Gregory, gekommen, daß nämlich, um mich Hefs's Ausdruck zu bedienen, Reichenbach's Eupion Naphtha enthalte. Das Eupion, welches Hefs aus dem Theer von Birkenrinde abschied,

*) Poggend. Annal. XXXVI. 417.

hatte alle Eigenschaften der Naphtha, und hatte nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Kali den eigenthümlichen Geruch des Eupions verloren. Es ist also wohl wahrscheinlich, daß, wenn auch gerade nicht das Eupion, welches Reichenbach in seinem reinsten Zustande erhalten hatte, Naphtha ist, wofür es sowohl zu leicht, als auch zu flüchtig ist, doch mit Petroleum identische Oele in den Brandölen enthalten sind, die nicht durch Schwefelsäure zersetzt und von Kali nicht aufgelöst werden. Hefs fand, daß die Zusammensetzung sowohl der natürlichen, als auch der von ihm künstlich bereiteten Naphtha $\equiv \text{CH}^2$ war, und daß sie also eine von den polymerischen Formen der Zusammensetzungsweise des ölbildenden Gases ist. Selbst der weniger flüchtige Theil des Petroleums und des Paraffins haben gleiche Zusammensetzung.

Brot im Torfmoor.

Hünefeld *) hat einige Versuche beschrieben, über einen im Jahre 1806 in einem Torfmoor bei Borreby in Schonen gefundenen Körper, welcher im Aeußern ganz dasselbe Ansehn eines Brotes hatte, und von dem man mit Gewißheit zu wissen glaubte, daß er keine kürzere Zeit als 80 Jahre in dem Torfmoor gelegen haben könnte. Er fand ihn zusammengesetzt aus 16,8 Harz, löslich in Alkohol, 40,0 eines asphaltähnlichen, in Aether löslichen Harzes, 2,2 Wachs, 38,0 einer kohligen Substanz mit Spuren von Humus, und 3,0 Eisenoxyd und Gyps. — Eine solche Verwandlung der Bestandtheile des Brotes in Harz hat wenig Wahrscheinliches für sich. Man kann also wohl fragen, ob das Untersuchte wirklich Brot gewesen ist, oder etwas Anderes, dem man die Form eines Brotes

*) Journ. für pract. Chemie, VII. 49.

gegeben hatte. Professor Hünefeld, welcher im September des vergangenen Jahres bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Bonn, wo auch ich gegenwärtig war, diese Untersuchung vortrug, hatte die Güte mir das Stück zu zeigen, wovon das zur Analyse verbrauchte genommen war; der Form nach sah es allerdings wie ein Stück von einem Laib Brot aus. Ich erwähne dies deshalb, weil Prof. Hünefeld äußert: »es war entschieden ein Mehlbrod — dafür erkannte es auch Berzelius.« — Prof. Nilsson, welcher sich so viel mit Untersuchungen über die in den Schonen'schen Torfmooren vorkommenden Alterthümer beschäftigt hat, hat mir über diesen Fund Folgendes mitgetheilt: »Vor ungefähr 30 Jahren wurden in einem Torfmoor bei Borreby 5 bis 6 Stück Kuchen gefunden, die auf verschiedene Weise vertheilt wurden; ein Stück befindet sich in dem Museum zu Lund, ein anderes bekam der Besitzer von Tosterup, kam aber später durch Tausch nach Greifswald, und war vielleicht das, was dem Professor H ü n e f e l d zur Untersuchung gedient hat. Sie bestanden aus einer harzartigen Substanz, und in allen, welche ich gesehen habe, kann man mit einer Loupe Stückchen von eingemengtem Bernstein entdecken. Dasselbe Harz, welches darin die Hauptmasse ausmacht, habe ich als Kitt zur Befestigung der Feuersteinspitzen an den Wurfspießsen gefunden. Diese Kuchen, welche von den Bauern Pysslingebröd genannt werden, sind von Zeit zu Zeit unter steinernen Geräthschaften gefunden worden, und sind also nicht bloß mehr als 80, sondern mehr als 800 Jahre alt.« — Nach diesen Umständen ist es also wahrscheinlich, daß die von Hünefeld analysirte Masse eine in Kuchenform gegossene Masse von dem Harzkitt gewesen ist, womit

man in früheren Zeiten steinerne Spitzen und Beile an die hölzernen Griffe befestigte.

Baregin.

Turpin ¹⁾ hat die organischen Substanzen, die in den Mineralwassern zu Barège und Neris vorkommen und Baregin genannt worden sind, microscopisch untersucht. Die aus den ersteren Wassern waren eine schleimige Masse von verschiedenartigen Theilen, welche deutlich Ueberbleibsel zerstörter Infusionshüerchen waren. Die aus den letzteren sind Tremella Nostoc, wofür sie auch Robiquet ²⁾ erkannt hat.

Koene ³⁾ hat analysirt die Radix Pyrethri; Bley die Samen ⁴⁾, Blumen ⁵⁾ und das Kraut ⁶⁾ von Achillea nobilis; Dumenil ⁷⁾ die Rinde von Pinus sylvestris; Nees von Esenbeck ⁸⁾ und Marquart den Saft der Ficus elastica; Geiger ⁹⁾ die Wurzelrinde von Cornus florida; Trommsdorf ¹⁰⁾ den Coriandersamen; Jori ¹¹⁾ die Faba St. Ignatii; Semmola ¹²⁾ die Wurzel von Cyperus esculentus; Payen ¹³⁾ die Wurzelknollen von Oxalis orenata; Manheim ¹⁴⁾ die Cubeben; Casanova ¹⁵⁾ die Radix Mudarii; Radig ¹⁶⁾ und Poggiale ¹⁷⁾ die Digitalis purpurea; Winckler ¹⁸⁾ die frischen Mohnköpfe; und Bley ¹⁹⁾ die Apricosen.

1) L'Institut, No. 140. p. 12. — 2) Annales de Ch. et de Ph. LX. 14. — 3) A. a. O. LX. 327. — 4) Archiv der Pharm. I. 69. — 5) A. a. O. II. 123. — 6) A. a. O. III. 43. — 7) A. a. O. I. 61. — 8) Annal. der Pharm. XIV. 43. — 9) A. a. O. XIV. 206. — 10) Archiv der Pharm. II. 113. — 11) A. a. O. III. 53. — 12) Journ. de Ch. med. 2de Serie, pag. 256. — 13) A. a. O. pag. 260. — 14) A. a. O. pag. 352. — 15) A. a. O. pag. 413. — 16) Pharmac. Centralblatt, 1835, pag. 209. — 17) Journ. de Pharm. XXI. 130. — 18) Buchner's Repert. 2te Reihe, III. 289 u. 363. — 19) Journ. für pract. Chemie, VI. 294.

Thierchemie.

Lassaigne *) hat die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der grauen und der weissen Gehirnschubstanz untersucht; die dazu genommene Gehirnschubstanz war jedoch von einem Wahnsinnigen. Das spec. Gew. derselben war = 1,048, und ihre Zusammensetzung im gemischten Zustande:

Gehirn.

Wasser	77,0
Eiweiss	9,6
Farbloses Fett	7,2
Rothcs Fett	3,1
Extractähnliche Substanz, Milchsäure und Salze	2,0
Erdige phosphorsaure Salze	1,1

Nachdem er das Gehirn in die Substantia corticalis und Substantia medullaris getrennt hatte, fand er diese zusammengesetzt aus:

	Subst. cort.	Subst. med.
Wasser	85,0	73,0
Eiweiss	7,5	9,9
Farbloses Fett	1,0	13,9
Rothcs Fett	3,7	0,9
Fleischextract, Milchsäure und Salze	1,4	1,0
Erdige phosphorsaure Salze . . .	1,2	1,3

Um zu bestimmen, ob, nach der Angabe von Couërbe, das Gehirnfett von Wahnsinnigen mehr Phosphor enthalte, als das Gehirn von Gesunden

*) Journ. de Chim. méd. 2de Serie, I. 344.

(Jahresb. 1836, p. 442.), untersuchte er den Phosphorgehalt *) in dem in Alkohol schwerlöslicheren Fette, welches durch Auskochen des Gehirns mit Alkohol, woraus es dann beim Erkalten niederschlägt, erhalten wird. Wenn dieses Fett mit Salpetersäure oxydirt, und die dadurch gebildete Phosphorsäure gefällt und auf Phosphor berechnet wurde, erhielt Lassaigue 1,93 und 1,97 Proc. Phosphor bei verschiedenen Versuchen. Inzwischen kann gegen Lassaigue's Versuche der Einwurf gemacht werden, daß, da Couërbe den Phosphorgehalt in verschiedenen Arten von Gehirnfett bestimmt, und ihn zwischen 2 und $2\frac{1}{2}$ Proc. variirend gefunden hat, er dabei deutlich zu erkennen gibt, daß das Fett, wovon das Gehirn am meisten enthält, nämlich Cholesterin, gar keinen Phosphor enthalte. Und wenn, zufolge der Angaben, das Fett, welches Lassaigue untersucht hat, beinahe alles Cholesterin und beinahe nichts von Couërbe's Cephalote, welches er am phosphorreichsten fand, enthält, so kann man von Lassaigue's Untersuchung sagen, daß sie nichts beweist, weder für noch gegen Couërbe's Angaben.

Blut.
Mehrere
Farbstoffe
desselben.

Sanson **) hat über das Blut eine Untersuchung angestellt, um über den Farbstoff desselben in's Klare zu kommen. Er gibt an, vier verschiedene Farbstoffe darin gefunden zu haben, wovon wenigstens einer ganz neu ist. Dieser Farbstoff ist blau und wird durch Alkali grün. Die grüne Reaction durch Alkalien ist gewiß schon vor ihm bekannt und beobachtet gewesen, ohne daß man aber wußte, von welcher Substanz sie abhängig sei.

*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 344.

**) Journ. der Pharm. XXI. 420.

Der blaue Farbstoff des Bluts kann auf folgende Weise abgeschieden werden: Man fällt das Blut mit Bleiessig, wäscht und trocknet den Niederschlag. Dann kocht man diesen Niederschlag nach einander mit kleineren Portionen Alkohol von 0,83, so lange die siedend abgegossene Flüssigkeit sich noch trübt. Diese Lösungen sind blau, und der Niederschlag, welchen sie absetzen, ist Fett, mit welchem der Farbstoff sich vereinigt hat. Hierauf erhält man neue blaue Abkochungen, die kein Fett enthalten, und woraus der Farbstoff rein erhalten werden kann, indem er nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibt. Mit Aether scheidet man davon das Fett ab, so wie durch Erhitzen mit Alkohol bis $+40^{\circ}$, welcher ihn dabei nicht auflöst. Dieser Farbstoff ist unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol und Aether. Von kochendem Alkohol wird er in geringer Menge aufgelöst. Die Lösung ist himmelblau. Mit Ausnahme der höchst concentrirten Schwefelsäure wird er durch concentrirte Säuren nicht verändert. Ammoniak verändert die blaue Farbe der Auflösung in eine grüne; Säuren stellen aber die blaue Farbe wieder her. Chlor zerstört die Farbe. Seine mit Säure versetzte Auflösung wird nicht durch Blutlaugensalz gefällt, und nach Einwirkung von Chlor und dessen Verdunstung, wird durch Blutlaugensalz kein Berlinerblau gebildet.

Den rothen Farbstoff des Bluts stellt Sanson auf folgende Weise dar: Das getrocknete Blut wird mit Alkohol ausgekocht, anfänglich mit 50-, und hierauf mit 90procentigem. Der erste Alkohol zieht Salze und Extractivstoffe aus, der letztere aber Fett und den blauen Farbstoff. Darauf wird die Masse getrocknet, zu Pulver zerrieben,

und in concentrirter Schwefelsäure auf die Weise aufgelöst, daß man kleine Portionen nach einander in die Säure schüttet, um Erhitzung zu vermeiden. Dieses Gemische schüttet man dann in Wasser, was kalt erhalten wird. Durch das Wasser coagulirt die Masse, und das Wasser zieht daraus die Säure aus. Das Coagulum wird mit Wasser durchgerührt und auf einem Filtrum damit gewaschen, bis es anfängt rothgefärbt durchzulaufen (d. h. bis die überschüssige Säure ausgezogen und das neutrale schwefelsaure Blutroth sich aufzulösen anfängt); man legt es dann auf Löschpapier, damit davon die Feuchtigkeit eingesogen werde, und macerirt es hierauf mit 90procentigem Alkohol 24 Stunden lang. Hierbei erhält man eine dunkel rosenrothe Auflösung, die man abgießt; der Rückstand wird mit mehr Alkohol macerirt, so lange er sich noch stark färbt. Diese Lösungen in Alkohol werden genau mit Ammoniak gesättigt, dann der Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und das Uebrige im Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wird nun zuerst mit Wasser behandelt, welches daraus das schwefelsaure Ammoniak auflöst, hierauf mit Alkohol, welcher den Farbstoff auflöst und ihn beim Verdunsten zurückläßt; hierbei bleibt eine braune, pulverförmige Substanz ungelöst zurück, welche nach Sanson, der dritte Farbstoff des Bluts ist. Von diesem ist auch eine kleine Portion in dem Rückstande, welchen der Alkohol beim Verdunsten hinterläßt, enthalten, und bleibt ungelöst, wenn dieser in Salzsäure, die mit 6 Theilen Wassers verdünnt ist, aufgelöst wird, worauf der reine Farbstoff durch Ammoniak, welches nicht im Ueberschuß zugesetzt werden darf, in Gestalt von durchscheinenden, lebhaft rothen Flocken ausgefällt wird.

Aus dem mit kaltem Alkohol behandelten sauren Blute erhält man mehr Farbstoff, wenn es mit Alkohol gekocht wird, der sich dabei anfangs purpur, und hierauf nach und nach braun färbt. Werden die Alkohollösungen vermischt, destillirt und auf eben angeführte Weise behandelt, so erhält man mehr Farbstoff und eine grössere Portion des braunen ungelöst.

Der so erhaltene rothe Farbstoff ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen auflöslich; er löst sich aber in Wasser mit blutrother Farbe auf, wenn dieses ein wenig freies oder kohlen-saures oder borsaures Alkali enthält, und mit dunkler Rosenfarbe, wenn es Salzsäure enthält. Seine saure Auflösung wird durch Chlor, Galläpfelinfusion und Blutlaugensalz nicht gefällt. Chlor zerstört die rothe Farbe und färbt sie gelb. Wird das Gemisch zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand mit Wasser behandelt, so enthält dieses kein Eisensalz, woraus Sanson den Schluss zieht, daß dieser Farbstoff kein Eisen enthalte; ein Umstand, der jedoch nicht als bewiesen betrachtet werden kann, bevor nicht gefunden ist, daß er beim Verbrennen keine eisenhaltige Asche hinterläßt. Durch concentrirtes kalisches Kali, so wie auch durch Schwefelsäure, wird er, unter Beihülfe von Wärme, in eine grünlich-braune Substanz verwandelt.

Der braune Farbstoff, dessen Bereitung eben angeführt wurde, wird beim Trocknen violett. Er gibt eine stark eisenhaltige Asche nach dem Verbrennen. Sanson glaubt, daß diese Substanz durch eine zerstörende Einwirkung der Säure hervorgebracht sei; sie ist von derselben Beschaffenheit, wie die, in welche der rothe Farbstoff

durch concentrirte, warme Schwefelsäure verwandelt wird.

Man könnte wohl vermuthen, daß der so bereitete rothe Farbstoff ein Product der starken Reagentien sei, die zur Bereitung angewandt wurden, und es möchte sich damit auch wohl so verhalten; inzwischen ist es bekannt, daß der Alkohol aus Blut, welches nicht mit Säure behandelt worden ist, einen rothen Farbstoff auszieht. Da der rothe Farbstoff, dessen hier erwähnt ist, sich in Aether auflöst, so scheint es, als müßte der Aether, im Fall er in dem Blute fertig gebildet enthalten ist, wenigstens eine Portion davon aus dem trocknen Blute ausziehen, was jedoch nicht geschieht.

Subrubria. O'Shaugnessy *) hat als eine, im Blute befindliche neue Substanz, die er Subrubrin nennt, den Niederschlag beschrieben, welcher erhalten wird, wenn man das gepresste Coagulum des Bluts mit heißem Alkohol behandelt, aus dem sich dann beim Erkalten ein fleischrother Farbstoff, Fett und wahrscheinlich etwas Eiweiß absetzt.

Weißes Blut. Lecanu **) und Zanarelli ***) haben ein weißes Blut analysirt, erhalten von Personen, die an den Folgen der Trunksucht krank lagen. Diese Analysen bestätigen die älteren Beobachtungen, daß die weiße Farbe des Bluts nicht von einer milchartigen Emulsion, sondern von einer ungewöhnlichen Menge von Fett herrührt, welches beim Erwärmen nicht in das Coagulum eingeht, sondern in dem Serum zurückbleibt. Der Faserstoff

*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 254.

**) A. a. O. pag. 300.

***) A. a. O. pag. 402.

fehlt ganz darin und der Farbstoff ist beinahe verschwunden. Sie fanden:

	Zanarelli.	Lecanu.
Wasser	90,5	79,4
Eiweiß	7,6	6,4
Krystallisirtes Fett .	0,4	Fette Substanzen . . 11,7
Flüssiges Fett . . .	0,6	Spur von Farbstoff. —
Fleischextract u. Salze	0,5	Extr. mit festem Fett 2,5

Schulz *) hat eine Untersuchung über das Blut aus der Vena portae angestellt. Er gibt an, daß es dunkler sei, als anderes venöses Blut, und daß es weder durch Sauerstoffgas, noch durch Zusatz von Salzen geröthet werde. Es erstarrt entweder nicht, oder gibt ein weiches zertheiltes Coagulum, welches nach 12 — 24 Stunden wieder verschwindet, und sich in eine klare Flüssigkeit und ein braunes Sediment trennt. Es ist wasserhaltiger als venöses Blut, und in seinem festen Rückstande ist mehr Cruor und weniger Eiweiß, als in dem gewöhnlichen venösen Blute. Das Blut der Vena portae enthält auch viel mehr Fett. Schulz gibt an, daß das gewöhnliche venöse Blut 0,83 Proc., das Blut der Vena portae aber 1,66 Proc. enthalte. Dieses Fett ist braun, oder schwärzlich und schmierig, und es scheidet sich mehr davon mit dem Faserstoff und dem Cruor ab, als aus dem gewöhnlichen venösen Blute. Diese Angaben sind nicht ohne Interesse, sie müssen aber geprüft werden, besonders, da man weiß, welche große Ungleichheiten in dem Pfortader-Blute nach dem verschiedenen Inhalte des Darmkanals gefunden werden müssen, wenn anders der Satz richtig ist, daß dieses Venensystem

*) L'Institut, No. 122. p. 296.

Thierische
Wärme.

absorbirende Enden hat, wodurch dieses Blut beständigen Veränderungen unterworfen sein muß.

Becquerel *) und Breschet haben eine Reihe von Versuchen über die innere Temperatur des Körpers und über die kleinsten Veränderungen, welche sie durch die Lebenserscheinungen erleiden kann, begonnen. Diese Versuche wurden mit zusammengelötheten Eisen- und Kupferdräthen angestellt, die in die Körper lebender Menschen oder Thiere ohne Verletzung eingeschoben wurden, und welche durch die Veränderungen in den Abweichungen der Magnetnadel eines sehr empfindlichen electromagnetischen Multiplicators die Variationen der Temperatur an der Stelle zu erkennen gaben, wo die Verbindung gemacht war. Da diese Versuche noch nicht zu allgemeinen Resultaten geführt haben, und außerdem ihre Fortsetzung versprochen ist, so verschiebe ich die Mittheilung des Näheren, bis sich gröfsere und allgemeinere Resultate daraus entnehmen lassen. Beispielsweise möge vorläufig angeführt werden, dafs eine Contraction in einem Muskel eine sichtbare Vermehrung der Abweichung der Nadel bewirkt, und dafs, wenn die Junctur der Nadel in den Biceps des einen Arms einer Person gesetzt wurde, die mit dem andern Arm sägte, die Abweichung der Magnetnadel zu erkennen gab, dafs die Wärme im Körper allmählig um einen ganzen Grad vermehrt wurde.

Magensaft
von Hunden.

Braconnot **) analysirte den Magensaft von Hunden, welcher vermittelt hinuntergeschluckter Schwämme, die nach 2 Stunden wieder herausgezogen wurden, gesammelt war. Die daraus ausge-

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 113.

**) A. a. O. pag. 348.

drückte Flüssigkeit war etwas trübe von Magenschleim, und wurde filtrirt. Sie war nun nicht absolut klar, aber fast vollkommen farblos, und besaß einen sauren, scharfen, salzigen und etwas zusammenziehenden Geschmack. Mit Blutlaugensalz wurde sie blaugrün, und setzte allmählig ein wenig Berlinerblau ab, was beweist, daß der zusammenziehende Geschmack von einem aufgelösten Eisensalze herrührt, worin Braconnot das Eisen als Oxyd, nicht als Oxydul, ansimmt. Sie veränderte sich und faulte nicht, obgleich sie lange an einem Orte verwahrt wurde, wo die Temperatur eine Fäulniß veranlassen konnte. Bis zur Syrupsdicke destillirt, gab sie ein Wasser, worin keine Spur von Essigsäure enthalten war. Dann wurde die Vorlage gewechselt, und nun ging ein saures Wasser über, welches nur Salzsäure enthielt. Der Rückstand gab dann beim Verdunsten in einer Schale mit übergelegtem Glase noch scharf saure Dämpfe von Salzsäure, und wurde sehr dunkel; am Ende setzten sich an dem Glase Dämpfe von Salmiak ab. Das Zurückbleibende zog aus der Luft Feuchtigkeit an, worauf das Zerflossene untersucht wurde, was Chlorcalcium enthielt. Ein Theil der Masse verbrannt, hinterließ einen kohligen Rückstand, woraus Wasser Kochsalz und Chlorcalcium auszog, die frei von überschüssigem Alkali waren. Kalkwasser bewirkte keinen Niederschlag darin, was beweist, daß kein phosphorsaures Natron darin enthalten war. Die ausgelaugte Kohle hinterließ beim Verbrennen zu Asche ein Gemisch von Eisenoxyd mit phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde *).

*) Ich kann hierbei hinzufügen, daß ich bei der Untersuchung des im vorigen Jahresberichte, p. 456., erwähnten Ma-

Um zu bestimmen, welche andern Substanzen noch in dem Magensaft enthalten waren, verfuhr Bracconnot auf folgende Weise: Der Magensaft wurde bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke abgedunstet, und dann der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Aether liefs einen gelblichen, scharf sauren Syrup zurück, der mit Wasser verdünnt ein farbloses Oel von scharfem, pfefferartigem Geschmack absetzte. Dieses Oel röthete Lackmuspapier, und wurde von warmem Wasser aufgelöst, schied sich aber beim Erkalten wieder aus. Bracconnot vergleicht es mit der scharfen ölartigen Substanz im alten Käse. Die Flüssigkeit, woraus das Oel abgeschieden war, wurde mit Zinkoxyd gesättigt; nach der Verdunstung wurde aber nur Chlorzink erhalten, ohne Spur von milchsaurem Zinkoxyd, und wurde nach völliger Austrocknung durch Zerfließen wieder flüssig. Es enthielt zugleich eine thierische Substanz und ein wenig von dem scharfen Oel.

Das, was Aether ungelöst gelassen hatte, wurde mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Dieser Alkohol-Auszug enthielt dann neben freier Salzsäure Chlorcalcium und den grössten Theil der in dem
Ma-

gensaftes von einem Menschen ein damit übereinstimmendes Resultat erhielt: Der Magensaft hatte sich in einer verkorkten Flasche zwei Jahre lang erhalten, ohne dafs er sichtbar verändert war, noch einen faulen Geruch angenommen hatte. Er wurde nicht durch freie Oxalsäure gefällt; wurde er aber mit kautischem Ammoniak gesättigt, dann filtrirt und mit Oxalsäure vermischt, so fiel oxalsaurer Kalk nieder. Von Gallussäure wurde er nicht gefärbt, von Kaliumeisencyanid wurde er aber sogleich grünblau; von Kaliumeisencyanür nahm er diese Farbe erst nach mehreren Stunden an. Hieraus geht deutlich hervor, dafs auch der Magensaft vom Menschen Chloreisen und Chlorcalcium enthält.

Magensaft befindlichen **thierischen Substanzen**. Und diese scheinen dieselben zu sein, welche in dem **Fleischextracte** enthalten sind. Aus dem im Wasser aufgelösten **Extract** fällt **Kalkwasser** eine von den **thierischen Substanzen**. Diese Substanz ist bräunlich gefärbt und mit ein wenig **Talkerde** vermischt, welche **Kalkerde** ausfällt. Seine Lösung in schwach angesäuertem Wasser wird durch **Alkali**, **Eisenoxydsalze** und **essigsaures Kupferoxyd** gefällt. Die mit **Kalkwasser** gefällte Lösung enthält eine andere **thierische Substanz**, die durch diese **Reagentien** nicht gefällt wird. Ihre Menge beträgt mehr als die der vorhergehenden. Von **Sublimat**, so wie auch von **Galläpfelinfusion**, wird sie gefällt. Der letztere **Niederschlag** vereinigt sich bald zu einer braunen und zähen Masse, gleichwie der **Niederschlag** mit **Thierleim**; aber diese Substanz kann doch nicht **Thierleim** sein, weil sie in wasserfreiem **Alkohol** auflöslich ist. Eine Portion dieses sauren **Extracts** liefs beim Sättigen mit **Zinkoxyd** die zuerst angeführte **thierische Substanz** fallen, gab aber nach dem Filtriren und freiwilligen Verdunsten keine Spur von **milchsaurem Zinkoxyd**. Aus diesen Versuchen schließt **Braconnot**, daß die freie Säure des **Magensaftes** nur **Salzsäure** sei.

Das in **Alkohol** unlösliche bestand hauptsächlich aus **Chlornatrium** mit Spuren von **Chlorkalium**, **Magenschleim**, einer geringen Menge einer in Wasser löslichen **thierischen Substanz**, und wenig **phosphorsaurer Kalkerde**.

Nach diesen Versuchen enthält der **Magensaft**:
 1) freie **Salzsäure** in bemerkenswerther Menge; 2) **Kochsalz** in großer Menge; 3) **Salmiak**; 4) **Chlorcalcium**; 5) **Chloreisen**; 6) **Chlorkalium**; 7) **Chlormagnesium**; 8) ein scharfes farbloses **Oel**; 9) eine

in Wasser und wasserfreiem Alkohol lösliche und durch Gerbstoff fällbare thierische Substanz; 10) eine nur in verdünnter Säure auflösliche und daraus durch die Salze von Eisenoxyd und Kupferoxyd fällbare thierische Substanz; 11) eine in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche thierische Substanz; 12) Magenschleim, und 13) phosphorsaure Kalkerde.

Verschiedene sehr merkwürdige Versuche über die Auflösung der Nahrungsmittel in dem Magen, sind von Eberle *) angestellt worden. Er fand, daß ein künstlich zusammengesetzter Magensaft nicht das Vermögen hatte, die Nahrungsmittel vollkommen aufzulösen, wenn nicht zugleich ein wenig Magenschleim oder ein Stückchen von der Schleimhaut des Magens hinzugefügt wurde; dann aber erfolgte die Chymification vollkommen. Eine völlig ausgewaschene Schleimhaut, auch die aus der Harnblase, leistete dieselben Dienste, weshalb es also, aussieht, als übe die Schleimhaut des Magens bei der Verdauung zugleich eine katalytische Kraft aus, die kein Lösungsmittel ohne dieselbe hervorbringen kann. Auf diese äußerst wichtige Forschung hoffe ich später zurückkommen zu können.

Speichel.

Donné **) hat den Speichel bei verschiedenen Krankheiten untersucht, und glaubt gefunden zu haben: 1) Daß bei allen Reizungen in den ersten Wegen inflammatorischer Art der Speichel sauer werde und das Lackmuspapier röthe. Wenn der Mund des Kranken trocken ist, und die Secretion des Speichels beinahe aufgehört hat, so findet man ein in den Mund gelegtes Lackmuspapier nach einer Weile geröthet. 2) Daß in dem Maafse, als der

*) Schmidt's Jahrb. der gesamm. Medic. 1835, VI. 337.

**) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 470.

inflammatorische Charakter der Krankheit abnimmt, diese saure Beschaffenheit des Speichels vermindert und, wenn er ganz aufgehört hat, wieder alkalisch werde. 3) Bei Unterleibsbeschwerden ohne Inflammation wird der Speichel nicht sauer, aber wohl 4) bei Pleuritis, Encephalitis, intermittirenden Fiebern, Rheumatismus acutus, Affectionen des Uterus, und bei Frauen mit unregelmäßiger Menstruation, während derselben. In Betreff dieser letzteren Fälle glaubt Donné, daß die saure Beschaffenheit des Speichels von einer, die symptomatische Krankheit begleitenden inflammatorischen Disposition in den Verdauungswerkzeugen herrühre, und ersucht seine Amtsbrüder, diese Indicationen zu verfolgen, um sie auf einen höheren Grad von Zuverlässigkeit zu bringen, als aus seiner einzelnen Erfahrung erhalten werden könnte.

Buchner *) hat die Flüssigkeit untersucht, welche aus der Schleimhaut der Nase während des Schnupfens Secretion in der Nase während des Schnupfens. secernirt wird, und hat gefunden, daß sie keinen Nasenschleim enthält, sondern eine seröse, eiweißhaltige Flüssigkeit mit bedeutendem Salzgehalt und nur Spuren von Schleimflocken ist, und daß der dickere Schleim, welcher gegen das Ende des Schnupfens abgesondert wird, zwar noch etwas von der serösen Flüssigkeit enthält, daß er aber der Hauptsache nach Schleim ist, welcher 6 bis 10 Procent von seinem Gewicht beträgt, und ein Fett von eigenthümlicher Beschaffenheit enthält, welches sauer ist, sich leicht verflüchtigt, und mit Hinterlassung einer geringen Spur einer alkalischen Basis verbrennt. Dieses wurde aus dem trocknen Schleim mit Aether ausgezogen, der es dann beim Verdun-

*) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 181.

sten zurückliefs, von der Farbe und Consistenz des Ohrenschmalzes, und also die Ursache der gelben Farbe des Schleims. Dieses Fett fand er auch in dem Auswurf eines Schwindsüchtigen.

Nasencncrement.

Herberger *) hat Concretionen aus der Nase eines Mannes untersucht, der, in Folge vorhergegangener syphilitischer Affectionen, eine inwendig trockne Nase hatte, und bei dem sich von Zeit zu Zeit diese Concretionen bildeten. Sie bestanden nur aus eingetrocknetem Nasenschleim, enthielten aber dabei 14,6 Procent phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Lungenstein.

L. Gmelin **) hat einen ausgehusteten Lungenstein untersucht, und ihn aus 68,4 phosphorsaurer Kalkerde, 10,5 kohlensaurer Kalkerde mit Spuren von Talkerde, und 21,1 thierischer Substanz zusammengesetzt gefunden.

Grauer Starr eines Bären.

Wurzer ***) hat eine trübe Linse von einem Bären untersucht, und sie zusammengesetzt gefunden aus:

Phosphorsaurer Kalkerde	68,9
Kohlensaurer Kalkerde	12,6
Kohlensaurer Talkerde	3,6
Eisenoxyd und Manganoxyd	0,4
Schleim	7,5
Phosphorsaurer Kalkerde mit thierischer Substanz	2,1
Kochsalz mit thierischer Substanz	3,2
Festem Fett	1,1
	<hr/> 99,4

Creatin.

Bei einer Analyse der Bouillon hat Chevreul †)

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 273.

**) Annal. der Pharm. XIII. 95.

***) A. a. O. pag. 93.

†) Journ. de Pharm. XXI. 234.

die im Jahresbericht 1834, p. 382., angeführte Substanz aus Fleisch, welche er Creatin nennt, näher beschrieben. Sie kann auch aus trockner Bouillon erhalten werden, wenn man sie mit kochendem Alkohol auszieht, woraus sie dann beim Abdunsten allmählig in wasserklaren, rechtwinkligen Prismen auskrystallisirt. Sie hat weder Geruch noch Geschmack. Ihr spec. Gew. = 1,35 und 1,81. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Bei $+18^{\circ}$ lösen 1000 Theile Wasser 12,04 Theile davon auf. Diese Lösung wird durch Chlorbarium, oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Bleiessig und concentrirtes Platinchlorid nicht verändert. 1000 Theile Alkohol lösen bei $+150^{\circ}$ kaum $\frac{1}{2}$ Theil auf. Concentrirte Säuren lösen sie auf. Salpetersäure wird davon zersetzt, und sie hinterläßt einen beinahe nicht gefärbten Rückstand, der sich in Wasser löst, das Platinchlorid fällt und in Körnern krystallisirt. Bei $+100^{\circ}$ verliert sie Krystallwasser, bei noch höherer Temperatur schmilzt sie, ohne sich dabei zu färben. Darüber wird sie zersetzt und entwickelt Ammoniak, einen Geruch nach Blausäure und phosphoriger Säure, und hierauf ein gelbes Gas, welches sich wieder verdichtet, theils zu Tropfen, theils zu Krystallen. Die zurückbleibende Kohle läßt eine unbedeutende Menge Asche zurück. Chevreul, der sie mit dem Asparagin verglich, welchem sie zwar ähnlich ist, von welchem sie aber in Betreff ihrer Krystallform und ihres Verhaltens zu Reagentien abweicht, fand, daß sie mit Baryterde Ammoniak und eine Säure gibt, die nicht Asparaginsäure ist, und hält es für möglich, daß sie ein Ammoniaksalz von einer Säure mit zusammengesetztem Radical sei.

Harn, diabetischer.

Hünefeld *) hat ein Reagens für die diabetische Beschaffenheit des Harns angegeben, nämlich Chromsäure, wovon ungefähr 6 Tropfen (die Stärke der Lösung ist nicht angegeben) in 4 Unzen Harn getropft und damit in's Fenster gestellt werden. Die Flüssigkeit färbt sich nach einer Weile anfänglich braun, und am Ende schmutzig braun, was sehr rasch vor sich geht, wenn das Gemisch gelinde erwärmt wird. Diese Veränderungen entstehen nicht in gesundem Harn, auch nicht, wenn Traubenzucker, Manna, Honig, Milchzucker und dergleichen darin aufgelöst werden.

Harnbenzoesäure in diabetischem Harn.

Lehmann **) hat bei Untersuchung eines diabetischen Harns eine freie Säure darin gefunden, die alle Eigenschaften der Harnbenzoesäure hatte. Sie wurde erhalten, als der verdunstete Harn mehrere Male mit Aether behandelt wurde, der sie dann nach dem Abdestilliren und freiwilligen Verdunsten als ein Gewebe von gelblichen Krystallen zurückliefs.

Harnsteine von Menschen, welche kohlensaure Talkerde enthalten.

Bley ***) hat zwei Harnsteine eines Mannes untersucht, welcher lange daran gelitten hatte. Der eine bestand aus 57,00 kohlensaurer Talkerde, 36,75 phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde und 6,25 Cystin. Der andere bestand aus 75,0 phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, 6,5 kohlensaurer Talkerde und 18,5 Harnsäure.

Loir †) hat einen Harnstein beschrieben, der 5 Unzen wog, und der im Innern einen Kern von Harnsäure hatte, dessen darüber abgelagerte Haupt-

*) Journ. für pract. Chemie, VII. 42.

**) A. a. O. VI. 113.

**) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 165.

†) Annal. der Pharm. XIII. 217.

masse aber aus unregelmäßig abwechselnden Lagen von oxalsaurer und phosphorsaurer Kalkerde, harnsaurem Ammoniak, kohlensaurer Kalkerde und phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestand.

Jofs *) hat einen Nierenstein untersucht, bestehend aus 70,0 Harnsäure, 10,5 saurer harnsaurer Kalkerde, 6,0 Blasenschleim, 13,0 Wasser und 0,5 einer sauren, in Aether löslichen, unbestimmten Substanz. Dieser Stein besaß einen Geruch, wie alter Käse, welchen er von einem Gehalt von caproinsaurer Kalkerde ableitet.

Glaube **) hat Gallensteine beschrieben, welche sich in der Gallenblase eines Ertrunkenen fanden. Sie waren gegen einander etwa wie ein Maiskorn abgeplattet, und gegen das Tageslicht halbdurchscheinend wie Eis. Sie bestanden aus 56 Gallenfett, 15 Gallenfarbstoff, 9 Eiweiß, 8 getrockneter Galle und 12 Gallenblasenschleim. Der Gallenfarbstoff scheint den Kern derselben gebildet zu haben, und seine Menge nahm nach den äußeren Lagen zu ab.

Brandes ***)) hat zwei andere analysirt, welche bestanden aus:

Gallenfett	81,250	69,754
Gallenharz	3,125	5,660
Gallenfarbstoff	9,375	11,378
Extractähnliche Theile, Schleim und Salze	6,250	13,202

Aubé †) hat bei einer Lucanus-Art in den Gallensteinen bei Insecten.

*) Journ. für pract. Chemie, IV. 375.

**) Archiv der Pharm. I. 249.

***)) A. a. O. pag. 253.

†) L'Institut, No. 135. p. 394.

Gallengängen ein Paar Millimeter dicke Steine gefunden. Diese Steine bestanden hauptsächlich aus Harnsäure. Audouin sucht daraus den Schluss zu ziehen, daß diese Gallengänge, welche sich weit hinunter in dem Darmkanal öffnen, auch zur Abführung des Harns der Insecten bestimmt seien.

Frauenmilch. Herberger*) hat eine Frauenmilch untersucht und sie zusammengesetzt gefunden aus: 2,330 Butterfett, 1,835 Käsestoff, 2,683 Milchzucker, 0,082 Salzen von Milchsäure und Phosphorsäure, 3,358 Kochsalz u. s. w., 0,167 einer thierischen Substanz, die Gold reducirt und sich in Terpentinöl auflöste, und 89,542 Wasser und Verlust.

Castoreum. Brandes**) hat eine Analyse vom Castoreum moscoviticum gemacht, um dieses mit dem Castoreum canadense, welches er bereits früher analysirt hat, zu vergleichen. Die Vergleichung verhält sich folgendermaßen:

	Cast. canad.	Cast. mosc.
Flüchtiges Oel	1,00	2,00
Castoreumharz	13,85	58,60
Cholesterin	—	1,20
Castorin	0,33	2,50
Eiweiß	0,05	1,60
Leimähnliche Substanz	2,30	2,00
In Alkohol und Wasser lösliches Ex- tract	0,20	2,40
Kohlensaures Ammoniak	0,82	0,80
Phosphorsaure Kalkerde	1,40	1,40
Kohlensaure Kalkerde	33,60	2,60
Schwefelsaures Kali, Kalkerde und Talkerde	0,20	—

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 279.

**) Archiv der Pharm. I. 182.

	Cast. canad.	Cast. mosc.
Mit Kali ausgezogene leimähnliche Sub- stanz	2,30	8,40
Mit Kali ausgezogene leimähnliche, in Alkohol lösliche Substanz . . .	—	1,60
Membranen, Haut u. s. w.	20,00	3,30
Wasser und Verlust	22,83	11,70

Aus dieser Vergleichung erkennt man, daß das Castoreum moscoviticum ungefähr doppelt so gut ist, wie das von Canada, welches 31 Proc. kohlen-saurer Kalkerde und 16,7 Proc. Membranen und Haut mehr enthält, als das erstere.

Dumas *) und Peligot haben gefunden, daß, *Sperma Ceti*, wenn Ethal mit wasserfreier Phosphorsäure destil- lirt wird, es sich verändert, indem die Säure Was- ser und einen ölähnlichen, farblosen Körper auf- nimmt; der bei $+260^{\circ}$ überdestillirt. Nach ihren Angaben besteht er aus $C^{32}H^{64}$, d. h. er ist eine polymerische Modification von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases. Diesen Körper nennen sie Cetèn. Behandelt man das Ethal mit Schwefel- säure, so erhält man Cetënschwefelsäure, welche aus $C^{32}H^{64} + \text{HS}$ besteht, und die sich mit Basen verbindet, die dann aus dem letzten Gliede das Wasser austreiben.

Aus diesen Thatsachen berechnen sie nun fol- gende Resultate: Das Wallrath ist dem Aether ana- log, und besteht aus 1 Atom Oelsäure, 1 Atom Mar- garinsäure, 3 Atomen Cetèn und 3 Atomen Was- ser. (Nach der gewöhnlichen Aethertheorie $= C^2H^3 + O$, besteht dieser neue Aether aus $C^{32}H^{66} + O$ und ist in dem Wallrath mit fetten Säuren verbun- den; von der Analogie weicht er aber dadurch be-

*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 515.

deutend ab, dafs in ihm 1 Atom Säure mit $1\frac{1}{2}$ Atom Aether verbunden ist.) Das Ethal ist die dem Alkohol entsprechende Verbindung von $C^{32}H^{64} + 2H$ ($=C^{32}H^{66} + 2O$), und kann also Cetenalkohol genannt werden. Destillirt man Ethal mit Chlorphosphor, so geht ein dünner, öartiger Körper über, welcher bei $+320^{\circ}$ kocht, und mit einer an den Kanten grünen Flamme brennt. Er besteht aus $C^{32}H^{64} + ClH$ ($=C^{32}H^{66} + Cl$), und ist also die Chlorverbindung dieser Aetherart.

Cantharidin. Thierry *) hat Folgendes über das Cantharidin angegeben: Es wird am besten erhalten, wenn man die Spanischen Fliegen in einem Verdrängungs-Apparat mit Aether, einem Gemische von Alkohol und Aether, oder auch mit Alkohol von 0,84 auszieht. Nachdem man das Meiste von der Flüssigkeit abdestillirt hat, findet man in der Retorte zwei Lagen. Die unterste ist eine braune Flüssigkeit, und darauf schwimmt ein grünes Oel, welches nach völliger Abkühlung der Masse sich ganz mit Krystallen von Cantharidin angefüllt hat. Man trennt dann das Cantharidin durch ein Filter, preßt es zwischen Löschpapier, und reinigt es durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren, besonders wenn es noch einmal aufgelöst und die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt wird. Das Cantharidin besitzt keine Farbe und keinen Geruch, schmilzt bei $+210^{\circ}$, kann in Nadeln sublimirt werden, krystallisirt auf nassem Wege aber in Blättern. Es löst sich in Schwefelsäure auf, Wasser fällt es aber wieder aus, wobei es oft in Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist der Fall mit Salpetersäure und Salzsäure, welche, wenn sie in der Wärme

*) Journ. de Chim. med. 2de Serie, I. 137.

mit Cantharidin gesättigt sind, es beim Erkalten in Nadeln absetzen. Von kaustischem Kali wird es aufgelöst, und durch Essigsäure in Krystallnadeln gefällt. Ammoniak löst es nicht auf. Fette und flüchtige Oele lösen es auf. Aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung krystallisirt es beim Erkalten. Ein Gran Cantharidin auf 1 Unze Fett ist ein ganz wirksames blasenziehendes Mittel. Zusatz von Alkohol unterstützt die Vermischung.

Hornung *) und Bley haben die Blaps obtusa, ein Insect, analysirt, und darin gefunden: Eiweiß; Fleischextract mit Chlorecalcium, Kochsalz und phosphorsaurer Talkerde; ein gelbes, ein rothes und ein braunes Harz; fettes Oel; flüchtiges Oel; Faserstoff und Farbstoff; einen rothen Farbstoff; Wachs; Ameisensäure; Harnsäure; Chitin und Wasser. Analyse der Blaps obtusa.

Bley **) hat die Taenia cucurbitina untersucht, und gefunden, daß sie der Hauptsache nach aus einer in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren unlöslichen Masse besteht, die sich aber in kaustischem Kali auflöst. Neben dieser enthält sie ein wenig Harz und fettes Oel, so wie Eiweiß und Fleischextract. Analyse der Taenia cucurbitina.

Ragazini ***) hat in Spongia usta eine Spur Kupfer und Brom gefunden. Das letztere hatte schon Winckler vor ihm darin gefunden. In Folge dieser Angabe hat Herberger †) die Spongia usta analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: 0,7376 Chlorecalcium, 0,7020 Bromkalium, 1,160 Jodkalium, 6,640 Gyps, 26,664 kohlensaurer Kalkerde, 3,800 Brom und Kupfer in Spongia usta.

*) Journ. für pract. Chemie, VI. 257.

**) A. a. O. pag. 271.

***) Pharmaceut. Centralblatt, 1835, No. 19. p. 239.

†) Buchner's Repert. 2te Reihe, II. 309.

phosphorsaurer Kalkerde, 3,868 kohlenaurer Talkerde, 8,5772 Eisenoxydul, Spuren von Kupferoxydul, 9,492 Kieselerde, 38,2428 Kohle (0,0164 Verlust).

**Aufbewahrung von
Thierstoffen.**

Gannal *) gibt zur Aufbewahrung von Thierstoffen eine Lösung an, die aus 2 Theilen Alaun, 2 Theilen Kochsalz und 1 Theil Salpeter in so viel Wasser gemacht ist, daß ihr spec. Gew. ist = 1,11. In dieser Flüssigkeit kann man in den wärmsten Jahreszeiten ganze Leichen zu Dissectionen aufbewahren. Aber vor allen kräftig wirkt eine Lösung von essigsaurer Thonerde von 1,064 spec. Gew. in die Adern injicirt; sie scheint die Fäulniß gänzlich abzuhalten.

*) L'Institut, No. 115. und No. 138.

G e o l o g i e.

Sefström *) hat das geologische Phänomen, **Äsar und Gerölle.** welches mit der Bildung unserer Äsar und der darin vorhandenen Gerölle zusammenhängt, näher studirt. Die lang gedehnten Höhenzüge, welche wir Äsar nennen, und die aus Anhäufungen abgerundeter Steine von verschiedener Größe gebildet sind, scheinen Schweden und Finnland eigenthümlich zu sein, wenigstens findet man ihrer von Geologen anderer Länder nicht erwähnt. Ein solcher Äs erstreckt sich neben dem Nordthor bis in Stockholm, wo die Sternwarte auf demselben steht, und ehemals reichte er, unter dem Namen Brunkeberg, bis zum Mälar-See herab, ist aber in letzter Zeit abgegraben und fortgefahren. Sie werden an mehreren Stellen von Schweden angetroffen, und oft sieht man sie, mit kurzer Unterbrechung, dicht und in derselben Richtung, von Nord nach Süd, mehrere Meilen weit auf einander folgen; ein Umstand, welcher veranlafste, diese einzelnen Äsar als Fortsetzungen eines und desselben zu betrachten.

Sefström hat bemerkt, daß man fast überall, wo man die Oberfläche vom Urgebirge gereinigt, und die Sand und Erddecke gut mit Wasser fortgespült hat, nicht nur Spuren von Abnutzung findet, sondern auch eine Unzahl tiefer Furchen oder ge-

*) Eine der Kongl. Vet. Acad. eingereichte Abhandlung, welche in ihren Handl. für's Jahr 1836 abgedruckt werden wird.

raden Riefen, welche alle einander parallel laufen, und zwar in der Richtung von Nord nach Süd. Diese Erscheinung, welche bisher von den Geologen wenig beachtet worden ist, hat Sefström zuerst in der Nähe von Fahlun verfolgt, später auch in mehreren Gegenden des schwedischen und gothischen Reichs. Dabei hat er mit guten Instrumenten und mit der äußersten Aufmerksamkeit auf alle hierher gehörigen Umstände die Richtung dieser Furchen auf verschiedenen Theilen eines und desselben Berges, und auf verschiedenen Bergen in derselben Landschaft, bestimmt. Dadurch hat er ausgemittelt, daß die Furchen, wo sie sich finden, unter sich parallel sind, ganz wie wenn sie durch Hinscharren von Steinen quer auf der Oberfläche der Berge entstanden wären. Die Richtung derselben geht im Allgemeinen von Nord nach Süd, aber nicht allemal in verschiedenen Landschaften, sondern weicht auch auf demselben Berge um eine grössere oder geringere Zahl von Graden davon ab, zuweilen nach Ost, zuweilen nach West.

Wenn man die Resultate der ausgedehnten Untersuchungen mit einem allgemeinen Blick umfaßt, so scheinen sie zu folgendem Schlufs zu führen. Eine allgemeine Fluth, welche in ihrer Masse eine unzählbare Menge von grösseren und kleineren Steinen, von Grand und Sand mit sich führte, muß in der Richtung von Nordost nach Südwest über Skandinavien hinweggegangen sein. Sie hat sich mit grosser Schnelligkeit fortgewälzt, und auf ihrer Fahrt die Nordseiten aller festen Gegenstände abgeschliffen und abgerundet, so daß daselbst keine scharfen Kanten und Ecken übrig blieben; sie hat durch Hinwegschleppen von Steinen über die Rücken und auf den Ost- und West-Abhängen der Berge die

daselbst befindlichen Furchen gebildet. Durch ihre hastige Fahrt hat sie diese Steine in Art von Bogen hinter die Südseiten geworfen, welche sie daher nicht so abnutzen und furchen konnte, vielmehr haben diese ihre scharfen Kanten und Ecken behalten, und man kann auf ihnen keine Furchen entdecken, wenn anders diese Abhänge nicht sehr flach geneigt waren. Man kann hinter solchem Südabhänge die Stelle sehen, wo die Geschiebe von dem oberen Theile herabgeworfen wurden, erkennbar an der tieferen Abnutzung daselbst. Die Abweichung in der Richtung der Furchen an der Seite der Berge ist allezeit so beschaffen, wie sie sein muß, wenn die Richtung der Fluth, durch den Widerstand des Berges, an der Ostseite nach der Linken, und an der Westseite nach der Rechten abgelenkt worden wäre. Bei Vergleichung der Furchenrichtungen in verschiedenen Gegenden findet man ebenso, daß die Höhenzüge, je größer, höher und breiter sie sind, um ihre Abhänge, die Fluth in ähnlicher Weise abgelenkt haben; allein obenauf hat die Fluth immer ihre ursprüngliche Richtung behalten. Diese Fluth hat immer eine Menge loser Felsen von älteren und jüngeren Formationen ganz zertrümmert und weit fortgeführt. Wir wissen z. B. daß von der Uebergangs-Formation in Westgothland große Strecken weggerissen worden sind, von welchen an den aus dieser Formation aufgestiegenen Trappmassen, die der Gewalt der Fluth widerstanden, noch deutliche Ueberreste angetroffen werden. Auch auf diesen hat Sefström die Furchen der darauf hinweggescharrten Steine wahrgenommen.

So weit man aus den bisher angestellten Beobachtungen schließen kann, hat die von der Fluth fortgeschwemmte Steinmasse wenigstens eine Höhe

von 1500 Fufs gehabt, denn auf Bergen höher als 1500 Fufs finden sich keine Furchen mehr. Die Zeit dieser Fluth scheint, nach geologischer Zeitrechnung, offenbar entweder mit der des Diluviums zusammenzufallen, oder möglicherweise etwas jünger als diese zu sein. Aber sie ist älter, als die Verbreitung der Geschiebe, d. h. der losen Felsblöcke, welche in so großer Menge auf der Erdoberfläche verbreitet liegen; denn diese Blöcke, wenn sie bei Åsarn vorkommen, liegen immer auf denselben, häufigst nahe am Kamm derselben.

Die Åsar bildeten sich immer, wie es scheint, an der Leeseite, d. h. an der Südseite hoher Gegenstände, welche die Kraft des Stromes so brachen, daß das Geröll sich hinter ihnen ablagern konnte. Durch welche Kraft der Strom in Bewegung gesetzt ward, ist zu vermuthen unmöglich. Die Richtung zeigt, daß es nicht die Rotation der Erde war gegen eine flüssige Masse, welche die Rotationsgeschwindigkeit noch nicht angenommen hatte.

Sefström glaubt, daß die Riesentöpfe (Jättegryttor, kesselförmige, glattwändige Vertiefungen in festem Gestein) eine Folge der Wirksamkeit dieses Stromes sind, und er schließt aus der Zeit, die zu deren Bildung nöthig war, daß dieser Strom eine sehr lange Dauer hatte, ehe das Gleichgewicht auf dem Erdball zu Stande kam. Es ist noch nicht bekannt, ob Etwas unseren Åsarn und den Furchen auf unseren Bergen Entsprechendes in andern Ländern gefunden werde; allein wahrscheinlich hat ein so gewaltsamer Vorgang sich nicht auf einem nur geringen Theil der Erdoberfläche eingeschränkt. Wir können mit Zuversicht hoffen, daß Herr Sefström, welcher bald eine Reise in mehreren Theilen des europäischen Continents zu unter-

ternehmen beabsichtigt, vielleicht nicht vergiftet, auch darauf seine Aufmerksamkeit zu richten, was mit der vorhergehenden Erscheinung in Zusammenhang steht.

Gustav Rose *) hat die Gebirgsarten, welche im Allgemeinen Grünstein und Grünstein-Porphyr genannt werden, näher von einander zu unterscheiden gesucht. Er theilt sie in fünf Arten: Diorit, Diorit-Porphyr, Hypersthenfels, Gabbro und Augit-Porphyr.

Grünstein
und
Grünstein-
Porphyr.

1. Der Diorit ist ein körniges Gemenge von Albit und Hornblende. Der Albit darin läßt sich gewöhnlich nach zwei Richtungen spalten, die sich unter einem Winkel von ungefähr 93° schneiden. Diese Albitkörner bestehen aus mehreren Individuen, welche sich hemitropisch zusammengelegt haben, so daß abwechselnd das eine umgekehrt ist. Die Spaltungsflächen im Albit variiren in ungleichen Dioritarten in Betreff ihrer Vollkommenheit; sie sind niemals so vollkommen, wie die des Feldspaths, und sind oft schwer zu finden. Der Albit ist weiß und gewöhnlich durchscheinend, bisweilen an den Kanten durchsichtig. Sehr oft ist er von eingemengter Hornblendmasse weißgrün, was besonders dann der Fall ist, wenn die natürlichen Spaltungsflächen schwer hervorzubringen sind. Die Hornblende ist schwarzgrün oder grünschwarz, und läßt sich nach zwei Durchgängen, die einen Winkel von 124° bilden, spalten. Die relative Menge der Bestandtheile variirt auf ungleichen Stellen sehr bedeutend. Diese Gebirgsart führt als zufällige Einmengungen: Quarz, Glimmer, Schwefelkies, Magneteisen. Diese Gebirgsart wurde von den Alten sehr viel verarbeitet

*) Poggend. Annal. XXXIV. 1.

zu Vasen und anderen Bildhauerarbeiten. Zu dieser Gebirgsart gehört der sogenannte Porphyre-Napoleon (Kugel-Diorit) von Corsica.

2. Der Diorit-Porphyr besteht, aus einer noch nicht so genau untersuchten Hauptmasse, deren Farbe theils grünlich oder schwärzlichgrau, theils grün oder grauweiß ist, aber immer trübe, und dabei von unebenem, feinsplittrigem, mattem Bruch; sie läßt sich kaum mit einem Messer ritzen. Vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einem schwarzgrünen Glase, durch die in dieser Masse eingesprengten Krystalle von Albit und Hornblende. Der Albit befindet sich darin, in glänzenden, leicht spaltbaren, hemitropischen Krystallen. Bisweilen ist dieser Albit grünlich und dann schwer zu spalten. Bisweilen ist er von der Grundmasse so durchdrungen, daß er nicht eher zum Vorschein kommt, als bis man ihn schleift. Die Hornblende ist grauschwarz, und hat sehr vollkommene und glänzende Durchgangsflächen. Die Krystalle sind oft lange Prismen und bedeutend dick; sie sitzen mehr oder weniger fest in der Grundmasse, und trennen sich im Uebrigen so scharf, daß man auf der Bruchfläche des Steins geradlinige Umrisse findet. Er enthält dieselben zufälligen Einmischungen, wie der vorhergehende Diorit. Zu dieser Klasse gehört der von den Alten oft verarbeitete Granito amandolo.

3. Der Hypersthenfels ist ein körniges Gemenge von Labrador und Hypersthen. Auch der Labrador läßt sich in zwei Richtungen spalten, die sich unter einem Winkel von 93° schneiden. In den grobkörnigen Arten ist der Labrador grauweiß, stark durchscheinend, und hat oft das gewöhnliche Farbenspiel. In den feinkörnigen Arten ist er schneeweiß, und ohne Farbenspiel, und im Ansehn schwer

vom Albit zu unterscheiden. Der Hypersthen hat zwei Durchgänge, die sich unter einem Winkel von 88° schneiden, und einen dritten, der gegen diese einen Winkel von 134° bildet, indem er eine Abstumpungsfläche des spitzeren Winkels des Prisma's vorstellt, und dieser ist der vollkommenste und glänzendste. Hierdurch unterscheidet er sich sehr wohl vom Augit. Seine Farbe ist schwarzbraun, schwarzgrün bis in's Grünschwärze. Bei einigen ist der vollkommenere Durchgang beinahe kupferroth. Sein Glanz Perlmutterglanz bis Fettglanz. Der Hypersthen ist schwer schmelzbar. Der körnige Hypersthen wird oft, statt mit Labrador, mit einer grünschwärzen Hornblende umgeben, die man bisweilen kleine Risse ausfüllen sieht. Aber diese Hornblende scheint eine Epygenie zu sein, und außer dieser Zusammenwachsung mit Hypersthen kommt die Hornblende niemals frei im Hypersthenfels vor. Zufällige Einmengungen sind: Olivin, Glimmer, Apatit, Titaneisen und seltener Schwefelkies. Zu dieser Gebirgsart gehört das Gestein, welches unter dem Namen Granitell zu Elfdalen zu Vasen verarbeitet wird.

Diese drei Gebirgsarten geben beim Schmelzen im Kohlentiegel im Porzellanofen Eisenreguli, durchsetzt mit Titankrystallen. Von bloßem Titaneisen erhält man bei gleicher Behandlung diese Krystalle nicht.

4. Der Gabbro ist ein körniges Gemenge von Labrador und Diallag. Er ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Der Labrador ist von derselben Beschaffenheit wie im vorhergehenden, nur ist er nicht immer so deutlich spaltbar. Den Diallag selbst kann man als einen Augit ansehen, von dessen Durchgängen die nach den Flächen des ge-

schobenen vierseitigen Prisma's von 88° nicht mehr bemerkbar, und nur die nach den Abstumpfungsf lächen der scharfen und stumpfen Seitenkanten dieses Prisma's geblieben sind. Oft zeigen die Diallagkörner rechtwinklige Conturen, und bilden symmetrische Sechsecke, mit denselben Winkeln, die den vollkommensten Durchgängen des Hypersthens angehören. — Seine Farbe ist trübe grün, in's Graue, Braune oder Schwarze. Oft ist er grünlichweiß, oder graulichweiß. Der vollkommenste Durchgang hat metallischen Perlmutterglanz, die übrigen Durchgänge haben nur Fettglanz. Er schmilzt nur an den Rändern äußerst dünner Splitter *). Zufällige Einmengungen sind: Glimmer, Schwefelkies und Titan-eisen, oft auch Serpentin, der dann in Menge darin vorkommt. Da der Querbruch des Diallags dem Serpentin ähnlich ist, so können diese beiden leicht mit einander verwechselt werden.

5. Der Augit-Porphyr besteht aus einer Grundmasse, worin Krystalle von Labrador **) und Augit liegen. Die Grundmasse hat eine trübe grüne oder graue Farbe, die bisweilen dunkel und basalt-ähnlich, zuweilen auch ziemlich hell ist. Seine Härte ist so groß, daß er kaum mit dem Messer geschabt werden kann. Er ist so schwer schmelzbar, daß er nur an den Kanten zu einem schwarzgrünen

*) Bei dieser Gelegenheit bemerkt Rose, daß die von mir in der Abhandlung über das Löthrohr geführten Angaben über das Verhalten des Diallags und Hypersthens vor dem Löthrohre nicht mit denen übereinstimmen, welche er gefunden habe, und glaubt daher, daß die von mir angewandten Mineralien nicht Diallag oder Hypersthen gewesen wären. Indessen hatte ich sie als Proben von Hauy erhalten.

**) Im Original steht: Hornblende, was jedoch ein Druckfehler zu sein scheint.

Glase abgerundet wird. In Salzsäure löst er sich unvollständig, wenn er als feines Pulver damit behandelt wird. Die Lösung enthält Thonerde, wenig Eisenoxyd und viel Kalkerde. Die Labradorkry-
 stalle sind dem Feldspath ähnlich, und bilden beinahe symmetrische sechsseitige Prismen, welche oft sehr breit und platt sind, und dann im Querbruch nur aus dünnen Streifen zu bestehen scheinen. Sie sind hemitropisch, wenig durchscheinend, schneeweiss, grau oder grauweiss. Die Augitkrystalle haben die gewöhnliche Form des eingewachsenen Augits. Sie bilden geschobene, vierseitige, verticale Prismen von 88° , mit abgestumpften spitzigen und stumpfen Seitenkanten, und endigen sich in ein geschobenes vierseitiges Prisma von 120° . Sie sind sehr schwer schmelzbar, und runden sich nur an dünnen Splittern ab. Bisweilen haben diese Augitkrystalle alle die Durchgänge der Hornblende; und diese nennt Rose Uralit. Bisweilen hat der Kern die Durchgänge des Augits, und das Aeussere die Durchgänge der Hornblende. Von zufälligen Einmengungen ist Schwefelkies fast die einzige, welche vorkommt, und dann immer darin fein eingesprengt. In Blasenräumen sind nur Quarz, Kalkspath, Zeolithe und Epidot enthalten. — Zu dieser Klasse gehört der Nadelporphyr aus dem südlichen Norwegen.

Fournet *) hat auf eine längst bekannte Erscheinung aufmerksam gemacht, dafs nämlich da, wo verschiedenartige Gebirgsarten mit einander in Berührung kommen, wie z. B. in metallführenden Gängen, oft Bestandtheile der einen Gebirgsart in die andere eindringen. So findet man z. B.

Einwirkung
 der Gebirgs-
 arten auf ein-
 ander, in
 ihren Berüh-
 rungsflächen.

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 291.

bei Gängen, welche Kupfererz, Schwefelkies und Bleiglanz führen, diese nicht selten auch an den Seiten des Ganges ein Stück weit in die sonst taube Hauptgebirgsart eingedrungen. Diese Umstände sucht er auf eine zweifache Weise zu erklären: Entweder dringen durch eine Art von Cementation, Bestandtheile der einen, in flüssigem Zustande befindlichen Gebirgsart in die andere feste, in derselben Art, wie die Kohle in das Stabeisen bei der Stahlbereitung eindringt, oder die flüssige Gebirgsart erweicht und zersprengt die feste, in deren aufgeweichte Theile und Sprünge sich die flüssige hineinfiltrirt. Als ein weiteres Beispiel dieser Cementation führt er an, daß Magnesia alba bis in ihre innerste Masse eisenhaltig wird, wenn man sie in einem etwas eisenhaltigen Thontiegel glüht, indem das Eisenoxyd aus dem Tiegel weggeht, und allmählig die ganze Tiegelmasse durchdringt. Auf diese Weise erklärt er, wie die kohlen saure Talkerde den Kalkspath in Dolomit verwandelt, und daß verschiedene, gewöhnlich aus kohlen saurer Talkerde bestehende Petrefacten aus Kieselerde bestehend gefunden werden. Es werden mehrere Beispiele von diesen deutlichen Einwirkungen zwischen ungleichen Gebirgsarten in ihren Berührungsflächen angeführt, die sehr interessant sind; aber ich muß sie übergehen, da hier nur die Absicht sein kann, das Prinzip anzuführen.

Kohlensaure
Talkerde in
vulkanischen
Gebirgsarten.

Daubeny *) hat bei Untersuchung der kürzlich durchbrochenen Lagen von vulkanischen Gebirgsarten bei Torre del Annunciata kohlen saure Talkerde in Blasenräumen gefunden, und hat daraus einen Schlufs zu Gunsten der Meinung von

*) Ed. N. Phil. Journ. XIX. 221.

v. Buch ziehen wollen, daß nämlich kohlen saure Talkerde sublimirt werden könne, und daß viele Dolomite dadurch aus Kalkstein hervorgebracht wären, daß dieser von den Dämpfen der kohlen sauren Talkerde durchdrungen worden sei. Man könnte dann auch fragen, ob die Zeolithe in den Drusenhöhlen der vulkanischen Gebirgsarten durch Sublimation dahin gekommen wären.

Boussingault *) hat, in einer Abhandlung über die Erdbeben in den Anden, es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß die Ursache dieser Erdbeben, welche oft die größten Zerstörungen bewirken und ganze Städte zertrümmern, darin bestehe, daß, nachdem diese Gebirgsmasse durch eine von unten kommende Kraft in früheren Zeiten zersprengt und erhoben worden sei, sie nun wieder zurückfalle, theils in langsamen, theils in raschen, momentanen Senkungen. Boussingault hat die Höhe des Vulkans Puracé in der Nachbarschaft von Popayan gemessen, und ihn niedriger gefunden, als Caldas ihn vor 30 Jahren fand. Dieser Unterschied könnte wohl von den Unsicherheiten herühren, welche Barometermessungen mit sich führen können. Aber ein anderer Umstand zeigt, daß es sich damit nicht so verhalte; denn das Volk dieser Gegend hat beobachtet, daß die Schneegrenze auf diesem Berge sich allmähig dem Gipfel desselben näherte, während die Mitteltemperatur seit 30 Jahren unverändert geblieben ist.

Erdbeben.
Ursache derselben.

Keilhau hat in der zu Christiania herauskommenden Zeitschrift für Naturwissenschaften eine Uebersicht aller zu seiner Kenntniß gekommenen Erdstöße in Norwegen und Schweden vom Jahre

Erdstöße in
Norwegen
und Schweden.

*) Annales de Ch. et de Ph. LVIII. 81.

1334 bis zum 13. Oct. 1834 geliefert. Einige derselben haben, namentlich durch Stauung der Flüsse, Schaden angerichtet. Darauf geht Keilhau verschiedene Theorien über die Ursache der Erdbeben durch, und bemerkt, daß die Muschellager ausweisen, daß viele Stellen, welche jetzt trocknes Land sind, Meeresgrund gewesen wären, daß diese jedoch jetzt niemals höher liegen, als 600 Fufs über dem gegenwärtigen Niveau des Meeres; daß, ungeachtet der auf der östlichen Seite der skandinavischen Halbinsel mit Sicherheit beobachteten, allmählig erfolgenden Erhöhung aus dem Wasser, eine solche durchaus nicht auf der westlichen Seite wahrgenommen werde, welche sich also entweder nicht mehr erhebe, oder deren Erhebung nur in bestimmten Sprüngen geschehe. Unter den Gründen für die Erklärung der Erdbeben, berührt Keilhau nicht den, welcher wenigstens für die Art derselben, welche auf unserer Halbinsel stattfindet, mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Zusammenfallen der erstarrten Erdmasse abzuleiten ist, als Folge der durch Abkühlung erfolgenden Zusammenziehung der flüssig gewesenen inneren Masse. Aber er erklärt zu denen zu gehören, welche noch nicht davon überzeugt sind, daß ein größerer Theil der inneren Masse des Erdballs sich in geschmolzenem Zustande befinde.

Temperatur
im Innern
der Erde.

Mehrere neue Versuche sind über die im Innern der Erdkruste zunehmende Temperatur angestellt worden *), und da das Resultat derselben ganz mit dem übereinstimmt, welches ich in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt habe, so begnüge ich mich mit der Hinweisung darauf.

*) Pogg. Ann. XXXIV. 191. — XXXV. 209. — XXXVI. 310.

Ueber die Ursache dieses Phänomens hat Poisson *), in seiner im Anfange dieses Jahresberichts citirten Arbeit (über die mathematische Theorie der Wärme), eine von der allgemein angenommenen verschiedene Meinung geäußert. Er stellt sich nämlich unser Planetensystem, oder vielmehr das ganze Sternensystem in einer beständig fortschreitenden Bewegung durch den unermesslichen Raum vor; in diesem Raume seien die Temperaturen an ungleichen Stellen verschieden; wir kommen nun von einer Stelle im Raume, welche eine höhere Temperatur hatte, als die, welche wir jetzt durchfahren, in welcher die Erde sich auf der Oberfläche abgekühlt hat, während sie noch im Innern die höhere Temperatur jenes Raumtheils beibehält, gleichwie ein großer Stein, von dem Aequator in die Polargegend geworfen, sich unterwegs auf der Oberfläche abkühlen, im Innern aber die Temperatur der Aequatorialgegend beibehalten würde; er vermuthet, daß das Sternensystem abwechselnd Räume von höherer und niedrigerer Temperatur durchlaufe, und daß dergleichen Veränderungen in der Temperatur der durchlaufenen Räume eine der Ursachen der Revolutionen, die sich auf der Erdoberfläche ereignet haben, gewesen wären. — Es bleibt für den, welcher diesen ausgezeichneten Geometer in seinen Speculationen nicht folgen kann, immer schwer zu begreifen, was die Temperatur in dem Raume anders sei, als das Product der gegenseitigen Radiation der darin befindlichen warmen Körper, so daß also erforderlich wäre, die Erde sei dem Einfluß der Radiation anderer Sonnen ausgesetzt gewesen, was wohl gegenwärtig nur als eine

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 72.

bloſſe Fiction betrachtet werden kann. — Inzwiſchen nimmt Poisson *) an, daß die Erde in glühendem Fluſſe geweſen ſei; aber er hält es für wahrſcheinlich, daß der unermeßliche Druck der äußeren Lagen eine im Kern beginnende Erſtarrung bewirkt habe, die ſich dann bis zur Oberfläche erſtreckt habe. — Es iſt gewiß bekannt, daß Druck auf den Aggregatzuſtand von Gasen Einfluß hat, indem ſie dadurch flüſſig gemacht werden können; aber es iſt nicht bekannt, daß der Schmelzpunkt eines Körpers durch vermehrten Druck erhöht werde. Bei allem dieſem findet Poisson, daß, wenn die innere Temperatur der Erde von einer ſolchen anfänglich hohen inneren Temperatur herrühre, ſie jetzt die Temperatur der Erdoberfläche zu Paris um $\frac{1}{10}$ Centesimalgrad erhöhen würde; um ſie aber auf die Hälfte oder nur bis zu $\frac{1}{20}$ Grad zu vermindern, würden mehr als 1000 Millionen von Jahrhunderten erforderlich ſein. Es iſt ſehr ſchwer, dieſes mit dem Folgenden in Einklang zu bringen, was ich mit ſeinen eignen Worten anführen will: »Es verdient bemerkt zu werden, daß die Alternativen in den Temperaturen des Raums ſichere auf die Temperatur der Erde einwirkende Ursa- chen ſind, wenigſtens nahe an der Oberfläche, während die urſprüngliche Wärme des Erdballs, wie langſam ſie auch zerſtreut werden mag, doch nichts anders iſt, als ein vorübergehender Umſtand, deſſen Vorhandenſein man in der gegenwärtigen Epoche nicht würde beweifen können, und zu welchem, als Hypothese, man ſeine Zuflucht nicht eher würde nehmen können, als bis permanente und nothwendige

*) Annales de Ch. et de Ph. LIX. 95.

Ursachen zur Erklärung der Erscheinung nicht mehr ausreichen würden.“

Es ist bekannt, daß man den Südpol weit kälter gefunden hat, und die Eismassen daselbst viel weiter erstreckt, als am Nordpole, was zu beweisen scheint, daß diese Halbkugel weniger stark von der Sonne erwärmt werde. Prevost *) hat diese Verhältnisse näher beleuchtet. Bekanntlich ist die südliche Hemisphäre während ihres Sommers der Sonne näher, als die nördliche während ihres Sommers: Daraus folgt auch, daß die vermehrte Schnelligkeit der Erde in ihrer Bahn, durch die größere Nähe der Sonne, die Sommerzeit der südlichen Hemisphäre abkürzt, was 8 Tage ausmacht, um welche die Sommerzeit der nördlichen verlängert wird. Die darüber angestellten Berechnungen zeigen gleichwohl, daß diese Unterschiede einander genau compensiren, so daß beide Hemisphären von der Sonne gleich erwärmt werden. Aber Prevost hat dabei auf einen bis jetzt noch nicht wahrgenommenen Umstand aufmerksam gemacht, nämlich auf die eigene Wärme-Radiation der Erde, wobei es klar ist, daß die Radiation der südlichen Hemisphäre, während eines um 8 Tage längeren Winters, bewirken muß, daß diese Halbkugel im Winter stärker abgekühlt wird, als die nördliche, weshalb ihre Mittel-Temperatur, wenn sie auch im Sommer gleich erwärmt wird, doch stets niedriger als die der nördlichen Halbkugel ausfallen muß.

Webster **) hat einige Untersuchungen über den bekannten Erdpech-See auf Trinidad mitgetheilt. Er ist eine Masse von Erdpech, die beinahe

Temperatur-
Verschieden-
heit der Erde
auf beiden
Seiten des
Aequators.

Vermuthung
über die Bil-
dung der
Steinkohlen.

*) Annales de Ch. et de Ph. LX. 303.

**) Ed. N. Ph. Journ. XVIII. 331.

Erdpech-See eine englische Meile lang, aber ziemlich schmal ist. auf Trinidad. Die ganze Gegend scheint auf einem solchen Erdpechlager zu ruhen. Bei näherer Betrachtung dieser Ansammlung und der üppigen Pflanzen, welche theils darauf, theils um ihn herum wachsen, alle von analoger Beschaffenheit, wie die in den Steinkohlenlagern, fand es Webster für ganz wahrscheinlich, daß dies eine anfangende Steinkohlenbildung unserer Zeit sei, und daß die Lager von Steinkohlen, die wir jetzt antreffen, alle in demselben Zustande gewesen wären, ehe sie mit der Länge der Zeit zu dem geworden seien, was sie jetzt sind. Diese Ansicht scheint vieles für sich zu haben. Aber wo ist ursprünglich diese Masse hergekommen? Dergleichen kohlehaltige Massen gehören nicht der eigentlichen unorganischen Masse der Erde an.

Fossiles Holz
von un-
gewöhnlicher
Zusammen-
setzung.

Robert Walker *) hat ein fossiles Holz aus einem Sandsteinbruch bei Craigleith beschrieben, welches nach seiner Untersuchung aus: 50,36 kohlen-saurer Kalkerde, 24,65 kohlen-saurem Eisenoxydul, 17,71 kohlen-saurer Talkerde und 6,15 Kohle, Kieselerde und Wasser, = 98,87, bestand. Gewöhnlich ist das fossile Holz aus Kieselerde gebildet.

**Analyse fossi-
ler Knochen
und Schup-
pen.**

Connel **) hat verschiedene Ueberreste von Fischen von Burdiehouse analysirt.

Einen Strahl von einer Simfena fand er bestehend aus:

Phosphorsaurer Kalkerde mit einem Wenig

Fluorcalcium	53,87
Kohlensaurer Kalkerde	33,86

*) Ed. N. Ph. Journ. XVIII. 363.

**) A. a. O. pag. 387. — XIX. 300.

Kieselartiger Masse	10,22
Kali und Natron, zum Theil als Chlortür	0,71
Bituminöser Substanz	0,54
Spuren von Thierstoffen und phosphorsaurer Talkerde	
	<hr/> 99,20

Eine fossile Fischeschuppe, von der er glaubt, daß sie dem Genus *Lepisosteus* angehöre, bestand aus:

Phosphorsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium	50,94
Kohlensaurer Kalkerde	11,91
Kieselartiger Masse	33,10
Wasser	3,48
Kali und Natron	0,47
Bituminöser Substanz	0,12
Spuren von thierischer Substanz und phosphorsaurer Talkerde	
	<hr/> 100,02

Vergleicht man dieses Resultat mit Chevreul's Analyse der Schuppen von jetzt lebenden *Lepisosteus*, so sieht es aus, als hätten sie dieselbe Zusammensetzung, nur daß die thierische Substanz in den fossilen Schuppen durch Kieselerde ersetzt worden ist.

Im vorigen Jahresberichte, p. 482., führte ich Parrot's Bemerkungen an, daß der von ihm aus älteren Messungen gezogene Schlufs, das Niveau des Caspischen Meeres sei niedriger als das des schwarzen Meeres, durch eine spätere Messung widerlegt worden sei. Durch neue Messungen von C. Meyer und E. Lens *) ist diese Frage wie-

Niveau des
Caspischen
Meeres.

*) Bulletin scientifique de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Petersbourg, No. 1. p. 2.

der untersucht worden, und aus ihren mit vieler Genauigkeit angestellten Messungen folgt, daß das Niveau des Caspischen Meeres 100,6 Pariser Fufs niedriger ist, als das des schwarzen Meeres, mit einem wahrscheinlichen Beobachtungsfehler von 7,7 Fufs.

